

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :
2003-158008

(43)Date of publication of application :
30.05.2003

(51)Int.Cl.
H01F 1/08

B22F 1/00

B22F 3/00

C22C 38/00

H01F 1/053

(21)Application number :
2001-355746
(71)Applicant :
SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD
(22)Date of filing :
21.11.2001
(72)Inventor :
NISHIUCHI TAKESHI
KANEKIYO HIROKAZU
HIROZAWA SATORU

(54) RARE-EARTH BONDED MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rare-earth bonded magnet that has excellent magnetic characteristics and is excellent in required characteristics, such as the corrosion resistance, etc., and to provide a method of manufacturing the magnet.
SOLUTION: This rare-earth bonded magnet has a molded magnet body containing rare-earth alloy powder and a coupling agent and a plated coating film provided on the surface of the magnet body. The rare-earth alloy powder has a composition expressed by the compositional formula of $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ (wherein, T, Q, R and M respectively denote one or more kinds of element selected out of Co and Ni, at least one kind of element selected out of B and C and certainly containing B, one or more kinds of rare-earth elements substantially containing no La nor Ce, and at least one kind of metallic element selected from among Ti, Zr, and Hf and certainly containing Ti, and x, y, z and m denote percentage compositions (at.%) respectively meeting the inequalities of $10 < x \leq 20$, $6 < y \leq 10$, $0.1 \leq z \leq 12$, and $0 \leq m \leq 0.5$).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A rare earth system bond magnet comprising:
A magnet Plastic solid containing rare earth alloy powder and a binding material.
Have the plating tunic provided in the surface of said magnet Plastic solid, and

said rare earth alloy powder, empirical formula $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ (one or more sorts of elements chosen from a group which T becomes from Co and nickel.). At least one sort of elements which Q is the element chosen from a group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from a group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m, respectively $10 < x \leq 20\text{atom\%}$, $6 < y < 10\text{atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12\text{atom\%}$, and the presentation expressed with $0 \leq m \leq 0.5$, And Ti content nano composite magnet powder particles which contain two or more kinds of ferromagnetic crystal phases, and have an organization where an average crystal grain diameter of not less than 10-nm 200 nm or less and a soft magnetic phase has an average crystal grain diameter of a hard magnetic phase within the limits of 1 nm or more 100 nm or less.

[Claim 2]The rare earth system bond magnet according to claim 1 with which, as for said rare earth alloy powder, particle diameter contains said Ti content nano composite magnet powder particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass %.

[Claim 3]The rare earth system bond magnet according to claim 1 or 2 with which, as for said rare earth alloy powder, particle diameter contains said Ti content nano composite magnet powder particle of 38 micrometers or less in more than 8 mass %.

[Claim 4]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 3 with which said rare earth alloy powder 70 mass % Contains a powder particle which has an aspect ratio within the limits of 1.0 or less [0.3 or more].

[Claim 5]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 4 obtained when said Ti content nano composite magnet powder particle grinds a quenching alloy with a not less than 60-micrometer thickness [average] of 300 micrometers or less.

[Claim 6]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 5 obtained when said Ti content nano composite magnet powder particle grinds a quenching alloy produced using the strip cast method.

[Claim 7]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 6 with which said magnet Plastic solid is fabricated using compression forming.

[Claim 8]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 7 whose thickness of said plating tunic is not less than 5 micrometers 30 micrometers or less.

[Claim 9]The rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 8 which has ring form.

[Claim 10]A motor provided with the rare earth system bond magnet according to any one of claims 1 to 9.

[Claim 11]empirical formula $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ (one or more sorts of elements chosen from a group which T becomes from Co and nickel.) At least one sort of elements which Q is the element chosen from a group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from a group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m, respectively $10 < x \leq 20\text{atom\%}$, $6 < y < 10\text{atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12\text{atom\%}$, and the presentation expressed with $0 \leq m \leq 0.5$, Contain two or more kinds of ferromagnetic crystal phases, and an average crystal grain diameter of a hard magnetic phase And not less than 10 nm 200 nm or less, Rare earth alloy powder containing Ti content nano composite magnet powder particles which have an organization which has an average crystal grain diameter of a soft magnetic phase within the limits of 1 nm or more 100 nm or less, A manufacturing method of a rare earth system bond magnet which includes a process of forming a bond magnet Plastic solid containing a binding material, and a process of forming a plating tunic in the surface of said bond magnet Plastic solid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to a rare earth system bond magnet with which the plating tunic was formed in the surface of a magnet Plastic solid, and a manufacturing method for the same about a bond magnet and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] Now, the bond magnet is used for electric appliances, such as various motors, an actuator, a loudspeaker, meter, and a focal convergence ring. A bond magnet is a magnet manufactured by mixing a binding material (resin and low melting point metal) with the after alloy powder for magnets (magnet powder), and carrying out shaping solidification.

[0003] Conventionally, the Fe-R-B system magnet powder currently sold from Magnequench International (it carries out abbreviated to "MQI" hereafter.) and what is called MQ powder are widely used as magnet powder for bond magnets. Generally MQ powder is $\text{Fe}_{100-a-b}\text{R}_a\text{B}_b$ (as for Fe, boron and R iron and B). It was expressed with the empirical formula of at least one sort of rare earth elements chosen from the group which consists of Pr, Nd, Dy, and Tb, and a and b in this empirical formula have satisfied the relation of $1 \leq a \leq 6$ and $0 \leq b \leq 25 - a$. The content b of R is high rare earth alloy powder.

[0004] The after alloy powder for the conventional bond magnets represented by MQ powder is produced by carrying out the rapid solidification of the fused raw material alloy (namely, "molten metal"). As this melt quenching method (the melt quenching (melt-quenching) method), the single rolling method (typically the melt spinning (melt-spinning) method) is used in many cases. The single rolling method is the method of cooling and solidifying by making the cooling roller turning around a molten metal contact. When based on this method, the shape of a quenching alloy becomes what was extended in the shape of a thin band (ribbon) in accordance with the surface-peripheral-velocity direction of a cooling roller. Thus, after the produced quenching alloy thin band is heat-treated, it is ground so that mean particle diameter may be set to 300 micrometers or less (typically about 150 micrometers), and serves as rare earth alloy powder for permanent magnets. Below, it shall suppose that the above-mentioned rare earth alloy powder produced with the melt quenching method is only called "the conventional quenching magnet powder", and the below-mentioned nano composite magnet powder shall not be included.

[0005] Conventional quenching magnet powder and resin (here, rubber or an elastomer shall be included) are mixed, and the compound for bond magnets (it is only hereafter called a "compound".) is prepared. Additive agents, such as lubricant and a coupling agent, may be mixed by this compound.

[0006] This compound is fabricated to desired shape, for example by compression molding, extrusion molding, or injection molding, and the bond magnet as a Plastic solid (it is also called a "permanent magnet body".) of a permanent magnet is obtained.

[0007] Various characteristics are required of a bond magnet besides magnetic properties. However, the characteristic needed is not filled when a bond magnet Plastic solid is used as it was.

[0008] For example, the magnet Plastic solid using resin as a binding material has intrinsically weak mechanical strength, and the Plastic solid of the shape of thin meat, such as a ring type magnet which is used especially for a motor etc. and by which compression molding was carried out, tends to produce a crack and a chip. Therefore, if a bond magnet Plastic solid is used as it is, problems, such as destruction of a magnet Plastic solid, will occur at the time of motor inclusion.

[0009] If a bond magnet Plastic solid is used as it is, various problems -- the magnet grain child who dropped out of the surface of the bond magnet Plastic solid disperses in the incorporated parts, and affects motor operation -- will be caused.

If a bond magnet Plastic solid is used for the parts (spindle motor etc.) for hard disk drive apparatus (HDD) especially used for a computer etc. as it is, The magnet grain child who dropped out of the surface of the magnet Plastic solid may cause the fatal problem of destroying the information recorded magnetically.

[0010]If a Plastic solid is used as it is when including in parts by pasting up a magnet, it is difficult to obtain sufficient adhesive strength to both the resin part (binding material portion) of a bond magnet Plastic solid, and a magnet powder portion, and the kind of usable adhesives may be restricted.

[0011]It is proposed that especially the bond magnet with little content of the binding material produced by compression molding and extrusion molding covers the surface of a magnet Plastic solid with a plating tunic in order to prevent generating of an above-mentioned problem.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, although the conventional quenching magnet powder represented by MQ powder has outstanding magnetic properties, since the content of a rare earth element is high, it has the problem that corrosion resistance is low.

[0013]Comparatively many rare earth elements are eluted in plating liquid by the morphosis of a plating tunic, formation of a plating tunic is checked, substitution plating arises, or the once eluted rare earth element is again incorporated into a plating tunic, The adhesion of a plating tunic or corrosion resistance which were formed may not be acquired. Since a good tunic will no longer be obtained if the rare earth element eluted in this plating liquid is accumulated into plating liquid, renewal of plating liquid is needed, or disassembly of plating liquid takes place in a nonelectrolytic plating process.

[0014]In order that a rare earth element may oxidize easily, the conventional quenching magnet powder has the problem that magnetic properties deteriorate easily by oxidation of a rare earth element.

[0015]Since the conventional quenching magnet powder needs a comparatively high quenching rate in a quenching process, As a result of being produced by pulverizing the thin quenching alloy thin object (50 micrometers or less in thickness typically about 20 micrometers - about 40 micrometers) quenched with high roll surface peripheral velocity (for example, not less than 15 m/(second)), the shape of particles is flat and most aspect ratios of the powder particle are less than 0.3. Thus, since particles are destroyed and the new surface is exposed by the production processes and forming process of a compound, as for the magnet powder which has flat shape, a corrosion-resistant fall and the fall of the magnetic properties by surface oxidation may take place. In this specification, an aspect ratio points out (the minor-axis direction size / major axis direction size) of particles.

[0016]In order to improve the magnetic properties of a bond magnet, even if it is going to make the filling factor of magnet powder high, it is difficult to make high the filling factor of magnet powder which has flat shape.

[0017]If the magnet powder which has flat shape is used, what is called an spring back phenomenon in which the density of a Plastic solid decreases at the time of the pressure release in compression molding will happen, and, as a result, an opening will be easy to be formed in a Plastic solid. If an opening is formed in the surface of a magnet Plastic solid, formation of a plating tunic will be checked or a pinhole will be easy to be formed in a plating tunic. If plating liquid etc. advance and remain in an opening, the corrosion of magnet powder will take place. Since the conventional quenching magnet powder contains many rare earth elements (R), it generates hydroxide of R, etc. as a corrosion product. It not only reduces magnetic properties, but especially generation of hydroxide of this R advances easily [the range with wide corrosion reaction] with big cubical expansion to a generate time. If corrosion takes place under a plating tunic, a fatal defect called blistering of a plating tunic will be produced with a corrosion product.

[0018]A plating tunic is formed in the bond magnet using the powder of the conventional flat shape represented by MQ powder from these viewpoints, and in order to obtain the bond magnet which has sufficient corrosion resistance, more complicated processing (for example, an opening is filled beforehand (sealing)) will be required. In order to acquire sufficient corrosion resistance, when a thick film is formed, magnetic sensitive volume may decrease, or the magnetic gap in magnetic circuits, such as a motor, may become large, and decline in the utilization efficiency of magnetic energy may be caused.

[0019]On the other hand, the nano composite magnet (called "replacement spring magnet".) powder of an iron group rare earth alloy (especially Fe-R-B system) is used from the advantage that cost is comparatively cheap, as magnet powder used for a bond magnet in recent years. In the same metal texture in the micro crystallite of the iron group boride which are soft magnetic phases, such as Fe₃B and Fe₂₃B₆, for example, and the micro crystallite of the R₂Fe₁₄B phase which is a hard magnetic phase, the nano composite magnet of a Fe-R-B system is distributed uniformly. Both are the iron group alloy permanent magnets magnetically united by the exchange interaction (for example, refer to Japanese Patent Application No. No. 362103 [11 to] and the application for patent No. 371788 [2000 to] by an applicant for this patent). However, the nano composite magnet powder of the conventional Fe-R-B system has the comparatively low content of a rare earth element, and the volume ratio of a hard magnetic phase is 30% or less typically. Therefore, since magnetic properties (for example, coercive force H_{cj}) were low compared with the conventional quenching magnet powder (MQ powder etc.), there is a problem that the bond magnet which has sufficient magnetic properties is not obtained, for example, it was not able to apply to the motor of HDD, etc.

[0020]In light of the above-mentioned circumstances, this invention is a thing. The purpose is to provide a rare earth system bond magnet which has outstanding magnetic properties and was excellent in demand characteristics, such as corrosion resistance, and a manufacturing method for the same.

[0021]

[Means for Solving the Problem]Have a rare earth system bond magnet by this invention, and a magnet Plastic solid containing rare earth alloy powder and a binding material and a plating tunic provided in the surface of said magnet Plastic solid said rare earth alloy powder, empirical formula (Fe_{1-m}Tm) 100-x-y-zQxRyMz (one or more sorts of elements chosen from a group which T becomes from Co and nickel.) At least one sort of elements which Q is the element chosen from a group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from a group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m, respectively 10<x≤20atom%, It has 6<y<10atom%, 0.1≤z≤12atom%, and the presentation expressed with 0≤m≤0.5, And an average crystal grain diameter of a hard magnetic phase contains Ti content nano composite magnet powder particles which have an organization which has an average crystal grain diameter of not less than 10-nm 200 nm or less and a soft magnetic phase within the limits of 1 nm or more 100 nm or less by containing two or more kinds of ferromagnetic crystal phases.

[0022]As for said rare earth alloy powder, it is preferred that particle diameter contains said Ti content nano composite magnet powder particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass %.

[0023]As for said rare earth alloy powder, it is preferred that particle diameter contains said Ti content nano composite magnet powder particle of 38 micrometers or less in more than 8 mass %.

[0024]As for said rare earth alloy powder, it is preferred 70 mass % That a powder particle which has an aspect ratio within the limits of 1.0 or less [0.3 or more] is included.

[0025]As for said Ti content nano composite magnet powder particle, it is preferred to be obtained by grinding a quenching alloy with a not less than 60-micrometer thickness [average] of 300 micrometers or less.

[0026]As for said Ti content nano composite magnet powder particle, it is preferred to be obtained by grinding a quenching alloy produced using the strip cast method.

[0027]As for said magnet Plastic solid, being fabricated using compression forming is preferred.

[0028]As for thickness of said plating tunic, it is preferred that it is [not less than 5 micrometer] 30 micrometers or less.

[0029]It is suitably used as a rare earth system bond magnet which has ring form.

[0030]A rare earth system bond magnet of this invention is used suitably for a motor.

[0031]A manufacturing method of a rare earth system bond magnet by this invention, empirical formula (Fe_{1-m}Tm) 100-x-y-zQxRyMz (one or more sorts of elements chosen from a group which T becomes from Co and nickel.) At least one sort of elements

which Q is the element chosen from a group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from a group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m, respectively $10 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, It has $6 < y < 10 \text{ atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12 \text{ atom\%}$, and the presentation expressed with $0 \leq m \leq 0.5$, Contain two or more kinds of ferromagnetic crystal phases, and an average crystal grain diameter of a hard magnetic phase And not less than 10 nm 200 nm or less, Rare earth alloy powder containing Ti content nano composite magnet powder particles which have an organization which has an average crystal grain diameter of a soft magnetic phase within the limits of 1 nm or more 100 nm or less, A process of forming a bond magnet Plastic solid containing a binding material, and a process of forming a plating tunic in the surface of said bond magnet Plastic solid are included.

[0032]

[Embodiment of the Invention]The magnet Plastic solid in which the bond magnet by this invention contains rare earth alloy powder and a binding material, It has the plating tunic provided in the surface of the magnet Plastic solid, and rare earth alloy powder (it abbreviates to "magnetic powder" hereafter.) contains Ti content nano composite magnet powder (it abbreviates to "Ti content nano composite magnetic powder" hereafter.).

[0033]Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet of this invention contains, empirical formula $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel.) At least one sort of elements which Q is the element chosen from the group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from the group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m, respectively $10 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, It has $6 < y < 10 \text{ atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12 \text{ atom\%}$, and the presentation expressed by $0 \leq m \leq 0.5$, And two or more kinds of ferromagnetic crystal phases are contained, and the average crystal grain diameter of a hard magnetic phase has an organization which has an average crystal grain diameter of not less than 10-nm 200 nm or less and a soft magnetic phase within the limits of 1 nm or more 100 nm or less. As for Ti content nano composite magnetic powder, it is preferred that the composition ratio x, y, and z in the above-mentioned empirical formula and m satisfy $10 < x \leq 17 \text{ atom\%}$, $7 \leq y \leq 9.3 \text{ atom\%}$, and $0.5 \leq z \leq 6 \text{ atom\%}$, respectively, and it is still more preferred to satisfy $8 \leq y \leq 9.0$. At the time of $15 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, it is preferred to satisfy $3.0 < z \leq 12 \text{ atom\%}$.

[0034]Since Ti content nano composite magnetic powder has above presentations and organizations, Although the hard magnetic phase and the soft magnetic phase have joined together by the magnetic exchange interaction and the content of a rare earth element is comparatively low, It has the magnetic properties which were equivalent to the conventional quenching magnet powder, or were superior to the conventional nano composite magnet powder which has the outstanding magnetic properties beyond it and makes Fe₃B phase a main phase further (especially coercive force H_{cj} is high). Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention specifically, Can realize and more than Maximum energy product (BH) max:70 kJ/m³ more than coercive force H_{cj}:700 kA/m and more than residual magnetic flux density Br:0.7T further, Maximum-energy-product (BH) max: More than coercive force H_{cj}:800 kA/m and more than residual magnetic flux density Br:0.8T are [more than 90 kJ/m³] realizable (for example, refer to the following table 3).

[0035]Thus, since Ti content nano composite magnetic powder has the conventional quenching magnet powder and the magnetic properties more than equivalent, the bond magnet which contains Ti content nano composite magnetic powder instead of the conventional quenching magnet powder (for example, MQ powder) can demonstrate the conventional compound and the magnetic properties more than equivalent. Of course, it is good as a compound included as magnetic powder, and it may mix with the conventional quenching magnet powder and/or the conventional nano composite magnetic powder, and only Ti content nano composite magnetic powder may be used.

[0036]Since there is comparatively little content of the rare earth element of Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention, the corrosion resistance of the bond magnet Plastic solid acquired is excellent in

an essential target. To the conventional quenching magnet powder generating hydroxide of a rare earth element as a corrosion product, since there is comparatively little rare earth content of Ti content nano composite magnetic powder, As a corrosion product, hydroxide of Fe or the hydrated oxide (what is called rust) of Fe is mainly generated rather than hydroxide of a rare earth element. Hydroxide or the hydrated oxide of Fe has the small cubical expansion of a generate time, and its advance of rust is slower than hydroxide of a rare earth element. Therefore, in the bond magnet of this invention, survival of plating liquid, etc. are a certain cause, and even if rust occurs under a plating tunic, generating of problems, such as blistering of a plating tunic, will be controlled. [0037] Since Ti content nano composite magnetic powder has comparatively little content of a rare earth element, there are few elution volumes of the rare earth element to the inside of plating liquid, as a result, generating of the problem of formation of a plating tunic being checked or adhesion falling is controlled, and the bond magnet which has sufficient corrosion resistance is obtained. Since the elution volume of the rare earth element from a bond magnet Plastic solid to the inside of a treating solution is reduced, degradation of plating liquid can be controlled.

[0038] As mentioned above, the bond magnet containing Ti content nano composite magnetic powder by this invention not only has the conventional bond magnet and the magnetic properties more than equivalent, but is excellent in corrosion resistance. This is because the bond magnet Plastic solid which contains Ti content nano composite magnetic powder with the corrosion resistance of Ti content nano composite magnetic powder itself is protected by the plating tunic more nearly high-definition than before.

[0039] Since the conventional quenching magnet powder contains comparatively a lot of rare earth elements R, it oxidizes easily, as a result its fall of the magnetic properties by oxidation on the surface of a powder particle is so remarkable that particle diameter is small. On the other hand, Ti content nano composite magnetic powder, The content of the rare earth element R is comparatively low, and also the small boride phase is distributing so that an $R_2Fe_{14}B$ phase may be surrounded, Furthermore, Ti is hardly contained in an $R_2Fe_{14}B$ phase, but exists in the inside of a boride phase, or the interface of an $R_2Fe_{14}B$ phase and a boride phase mostly. As a result, Ti content nano composite magnetic powder is excellent in oxidation resistance compared with the conventional quenching magnet powder. Therefore, since comparatively small particles (particle diameter is 53 micrometers or less) do not almost have the fall of the magnetic properties by oxidation, either, Ti content nano composite magnetic powder, It is preferred that particle diameter uses Ti content nano composite magnetic powder as a powder particle ingredient of 53 micrometers or less among the magnetic powder contained in a bond magnet.

[0040] When the restoration nature of magnetic powder is taken into consideration, it is preferred that a powder particle of 53 micrometers or less is included as for more than 10 mass %, and it is still more preferred that more than 20 mass % contains. It is preferred to use the magnetic powder in which particle diameter contains a powder particle of 38 micrometers or less in more than 8 mass % for the compound for acquiring a high-density Plastic solid. Although particle diameter contains a powder particle of 53 micrometers or less in more than 20 mass %, if it is Ti content nano composite magnetic powder, the magnetic properties of the magnetic powder for bond magnets will not fall, and if particle diameter compares with the magnetic powder for bond magnets containing an equivalent amount of conventional quenching magnet powder of 53 micrometers or less rather, magnetic properties will improve.

[0041] Generally, especially in order for the magnetic powder for bond magnets to comprise a particle of 500 micrometers or less (typically 300 micrometers or less) and for a maximum droplet size to raise the restoration nature of magnetic powder, it is preferred that particle diameter contains 53 micrometers or less of particles of 38 micrometers or less to some extent. However, since the conventional quenching magnet powder was inferior in the magnetic properties of particles with small particle diameter as mentioned above, in order to raise magnetic properties, a sacrifice fake colander was not obtained for restoration nature, but magnetic properties needed to be sacrificed reverse in order to improve restoration nature.

[0042] On the other hand, since Ti content nano composite magnetic powder has magnetic properties excellent also in particles with small particle diameter, even

if it prepares the magnetic powder containing comparatively many small particles (particle diameter is 53 micrometers or less), magnetic properties do not fall. For example, in order to improve restoration nature, even if it prepares the magnetic powder of particle size distribution which is indicated by JP,63-155601,A, it is not necessary to sacrifice magnetic properties. Adjustment of particle size distribution is performed by classifying Ti content nano composite magnetic powder produced by the above methods if needed.

[0043]As for comparatively small particles, such as 53 micrometers or less, in particle diameter, the surface area of the particles per unit volume becomes large. Therefore, there was a problem that the elution volume per unit volume of particles increased, about the problem of elution of the rare earth element in the morphosis of the above-mentioned plating film. On the other hand, since there is comparatively little content of a rare earth element and particles with small particle diameter also have few elution volumes of the rare earth element to the inside of plating liquid as above-mentioned, Ti content nano composite magnetic powder can control this problem.

[0044]When the magnetic powder containing Ti content nano composite magnetic powder was used, and it mixes with the conventional quenching magnet powder and uses, the effect of improving the magnetic properties of the bond magnet a moldability is not only improved, but obtained is acquired. This by using not only the difference of magnetic properties between Ti content nano composite magnetic powder and the conventional quenching magnet powder but Ti content nano composite magnetic powder, As a result of becoming possible to reduce the temperature of the manufacturing process of the compound for bond magnets, or the forming cycle of a bond magnet, it is because the fall of the magnetic properties by oxidation of the conventional quenching magnet powder in a bond magnet can also be controlled. Namely, the bond magnet of this invention the Ti content nano composite magnetic powder itself is not only excellent in oxidation resistance, but, Since oxidation of the conventional quenching magnet powder inferior to the oxidation resistance which is mixed with Ti content nano composite magnetic powder, and is used in manufacture of a bond magnet can also be controlled, it excels in magnetic properties.

[0045]Since restoration nature is improved by using Ti content nano composite magnetic powder whose particle diameter is comparatively small as mentioned above as a result, it is controlled that an opening is formed in the surface of a bond magnet Plastic solid. As a result, even if few plating tunics of a pinhole can be formed on the surface of a Plastic solid and it makes thickness of a plating tunic smaller than before, sufficient corrosion resistance can be acquired.

[0046]Namely, by the ability to shorten conventionally the time which formation of the plating tunic for acquiring desired corrosion resistance by using Ti content nano composite magnetic powder takes, It not only can lower the manufacturing cost of a bond magnet, but it can meet the demand to close dimensional accuracy, a miniaturization of parts, etc. which are required of the magnet computer department articles, such as HDD, and for various motors. When using the bond magnet of this invention for a motor, since the magnetic gap between a rotor/stator can be made small, the motor characteristic outstanding as a result can be demonstrated by thin film-ization of a plating tunic.

[0047]When an aspect ratio makes more than 70 mass % of the whole rare earth alloy powder which the bond magnet of this invention contains or more 0.3 1.0 or less powder particle, restoration nature can be improved further and the springback at the time of compression molding can be controlled. Therefore, a Plastic solid with still few openings can be acquired. As a result, while it becomes possible to reduce further the problem of pinhole generating at the time of plating film formation, and the corrosion by plating liquid remaining in an opening and the film formation which has higher corrosion resistance with a thin film becomes possible, Since a method simpler than the conventional compression-molding bond magnet can be adopted even when temporary more perfect sealing is required, it becomes possible to obtain the bond magnet which has a desired function by low cost.

[0048]An aspect ratio cannot break or more 0.3 1.0 or less powder particle easily at the time of shaping, and it becomes possible to employ the effect of the surface treatment (covering to a coupling agent or lubricant, or chemical conversion) to magnet powder in the maximum efficiently. As the result, the corrosion resistance of a bond magnet Plastic solid itself can be improved, and low-cost-izing accompanying thin-film-izing of a plating tunic, improvement in dimensional accuracy, and

improvement in the motor characteristic can be aimed at as a result.

[0049]Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet by this invention contains may be produced by work of Ti also by cooling a molten metal with a cooling rate ($10^2 - 10^6$ ** / second) later than the conventional quenching magnet powder so that it may explain in full detail behind. For example, the alloy which was excellent in magnetic properties as for 15 m/second or less in roll surface peripheral velocity can be obtained. Therefore, even if it produces a quenching alloy (thin band) thicker than before, for example, a not less than 60-micrometer quenching alloy, using the strip cast method, the above-mentioned metal texture can be obtained. Since the strip cast method is excellent in mass production nature, Ti content nano composite magnetic powder which has stable magnetic properties may be manufactured comparatively cheaply.

[0050]So that a with a not less than 60-micrometer [thickness of 300 micrometers or less] quenching alloy may be formed and the mean particle diameter of magnetic powder may be set to 70 micrometers, using the strip cast method, For example, by grinding using a pin disc mill, the powder in which an aspect ratio consists of or more 0.3 1.0 or less particle can be obtained easily. Since the quenching alloy of Ti content nano composite is constituted by the crystal grain more detailed than the conventional quenching alloy, it is fractured in accordance with a random direction, and it is cheap and a homaxial powder particle (an aspect ratio is [one] near) is easy to be generated. Therefore, the powder in which an aspect ratio consists of 0.4 or more particles can also be easily obtained by adjusting grinding conditions etc.

[0051]Therefore, when an aspect ratio makes more than 70 mass % of the rare earth alloy powder which the bond magnet of this invention contains 0.3 or more powder particles, an aspect ratio can use Ti content nano composite magnetic powder as 0.3 or more powder particles.

[0052]Since Ti content nano composite magnetic powder contained in the bond magnet of this invention is excellent in oxidation resistance as mentioned above, the still more nearly following effects can be acquired.

[0053]At the temperature (for example, 300 **) to which shaping of a bond magnet is carried out, Ti content nano composite magnetic powder cannot oxidize easily so that it may explain in full detail, referring to Table 1 behind. The compound containing Ti content nano composite magnetic powder cannot receive the influence of oxidation of magnetic powder easily in the preparation process of a compound, and is maintaining the magnetic properties which were excellent in Ti content nano composite magnetic powder. In mixing and using Ti content nano composite magnetic powder, the conventional quenching magnet powder, and/or the conventional nano composite magnetic powder, It is preferred that the oxygen content after neglecting it in the atmosphere for 1 hour with not less than 300 ** the cooking temperature at 350 ** or less prepares the magnetic powder which is less than 0.24 mass %, and produces a bond magnet using this.

[0054]Since Ti content nano composite magnetic powder has the outstanding oxidation resistance, Resin (for example, the amount grade article of polymers of various resin, such as polyimide and a liquid crystal polymer) with high melting point or softening temperature which was difficult to use it conventionally, and the metal whose melting point is higher than before can be used as a binding material. For example, softening temperature excels [softening temperature] in magnetic properties by injection molding process using not less than 250 ** thermoplastics still like polyphenylene sulfide resin, and it can acquire not less than 180 ** of bond magnet Plastic solids with few openings on the surface. The softening temperature in this specification points out the temperature searched for by Vicat softening point examination (for example, JIS K6870) also about which resin of crystalline polymer and amorphous resin. Also when using thermosetting resin, the resin hardened with curing temperature higher than before can be used. Since the magnetic powder itself is excellent in corrosion resistance, even if it performs heat-curing processing in the atmosphere, degradation of magnetic characteristics is very small. Therefore, since it is not necessary to perform heat-curing processing by an inert atmosphere, process expense is reducible. Since heating degasifying for suppressing generating of the outgas which poses a problem by HDD etc. by such heat-resistant resin being employable can be performed more at an elevated temperature, the bond magnet which was suitable by HDD etc. can be obtained.

[0055]Thus, by using resin in which softening temperature is higher than before, and resin with high curing temperature, the characteristics (heat resistance, a

mechanical characteristic, etc.) of a bond magnet are improvable. In mixing and using Ti content nano composite magnetic powder, the conventional quenching magnet powder, and/or the conventional nano composite magnetic powder from a viewpoint of a heat-resistant oxidizing quality, It is preferred that the increase in mass by the oxidation at the time of neglecting it for 10 minutes produces a bond magnet using the compound of less than 0.26 mass % at 400 °C in the atmosphere.

[0056]Outstanding magnetic properties, corrosion resistance which Ti content nano composite magnetic powder mentioned above has, In order to fully use oxidation resistance and a moldability and mobility, and all the effects that solve the problem of elution of the rare earth element at the time of plating film formation further, It is preferred to use more than 70 mass % of the whole magnetic powder as Ti content nano composite magnetic powder, and it is most preferred to produce a bond magnet only using Ti content nano composite magnetic powder.

[0057]Since according to this invention the voidage of a Plastic solid can be decreased and the bond magnet in which a magnetic powder filling factor is higher than before can be obtained, the bond magnet in which magnetic properties excelled before further is provided. If it fabricates with compression forming, using thermosetting resin as resin, the filling factor of magnetic powder can obtain easily the bond magnet more than 80 volume %. When fabricating by injection molding process, using thermoplastics as resin, the filling factor of magnetic powder can obtain easily the bond magnet more than 60 volume %.

[0058]Below, a rare earth system bond magnet by this invention and a manufacturing method for the same are explained still in detail.

[0059][Ti content nano composite magnetic powder] Ti content nano composite magnetic powder of the magnetic powder of the rare earth system bond magnet by this invention which uses a part at least and is contained cools the molten metal of the Fe-R-B system alloy containing Ti, and is formed from the quenching alloy solidified by it. Although this rapid solidification alloy contains a crystal phase, it is heated if needed and also crystallization is advanced.

[0060]this invention person by adding Ti to the iron group rare earth alloy which has the presentation of a specific range, A deposit and growth of alpha-Fe phase used as the cause which is easy to produce in the cooling process of a molten metal, and checks the outstanding manifestation of magnetic properties (square shape nature which was especially excellent in high coercive force or a demagnetization curve) are controlled, It found out that crystal growth of the R₂Fe₁₄B type compound phase which bears hard magnetic property could be advanced preferentially and uniformly.

[0061]When Ti is not added, alpha-Fe phase deposits in advance of a deposit and growth of a Nd₂Fe₁₄B phase, and it is easy to grow up. Therefore, in the stage which the crystallization heat treatment to a quenching alloy completed, alpha-Fe phase of soft magnetism becomes big and rough, and outstanding magnetic properties (especially H_{cj} and square shape nature) are not acquired.

[0062]On the other hand, when Ti is added, in order that the kinetics (kinetics) of a deposit and growth of alpha-Fe phase may become late and a deposit and growth may take time to it, before a deposit and growth of alpha-Fe phase are completed, it is thought that a deposit and growth of a Nd₂Fe₁₄B phase begin. For this reason, before alpha-Fe phase becomes big and rough, a Nd₂Fe₁₄B phase grows up to be the state where it distributed uniformly greatly. Ti is hardly contained in a Nd₂Fe₁₄B phase, but exists in the inside of iron group boride, or the interface of a Nd₂Fe₁₄B phase and an iron group boride phase mostly, and is considered to stabilize iron group boride.

[0063]Namely, Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention, The nano composite organization where minuteness making of the soft magnetic phases, such as iron group boride and alpha-Fe phase, is carried out by work of Ti, in which a Nd₂Fe₁₄B phase both distributes uniformly and where the volume ratio of a Nd₂Fe₁₄B phase is moreover high can be obtained. As a result, since coercive force and magnetization (residual magnetic flux density) increase compared with the case where Ti is not added and the square shape nature of a demagnetization curve improves, it has contributed to the magnetic properties which were excellent in the bond magnet obtained.

[0064]Hereafter, Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention is explained more to details.

[0065]As for Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet by this invention contains at least, the empirical formula is suitably expressed by

100-x-y-z(Fe_{1-m}Tm) QxRyMz. One or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel here, At least one sort of elements which Q is the element chosen from the group which consists of B (boron) and C (carbon), and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements in which R does not contain La and Ce substantially, and M are at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf, and always contain Ti.

[0066]As for x, y, z, and m which specify composition ratio, it is preferred respectively to satisfy $10 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, $6 < y < 10 \text{ atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12 \text{ atom\%}$, and the relation of $0 \leq m \leq 0.5$.

[0067]Although the composition ratio of a rare earth element is less than the whole ten atom %, Ti content nano composite magnetic powder, A level equivalent to the case where magnetization (residual magnetic flux density) does not add Ti by addition of Ti is maintained, or it increases, and the unexpected effect that the square shape nature of a demagnetization curve improves is demonstrated.

[0068]Since the size of a soft magnetic phase is detailed in Ti content nano composite magnetic powder, Even if each composition phase joins together by an exchange interaction and iron group boride and a soft magnetic phase like alpha-Fe exist in addition to the R₂Fe₁₄B type compound phase of hard magnetism, it becomes possible to show the square shape nature of the demagnetization curve outstanding as the whole alloy.

[0069]Ti content nano composite magnetic powder contains suitably the iron group boride and alpha-Fe which have the saturation magnetization of an R₂Fe₁₄B type compound phase, equivalent, or saturation magnetization higher than it. This iron group boride is Fe₃B (saturation magnetization 1.5T) and Fe₂₃B₆ (saturation magnetization 1.6T), for example. the time of R of the saturation magnetization of R₂Fe₁₄B being Nd here -- about -- it is 1.6T and the saturation magnetization of alpha-Fe is 2.1T.

[0070]Usually, when the composition ratio x of B exceeds ten atom % and the composition ratio y of the rare earth element R of more than pentatomic % is moreover in the range below eight atom %, R₂Fe₂₃B₃ is generated, but. Even if it is a case where the raw material alloy in such a composition range is used, by adding Ti like this invention, Instead of an R₂Fe₂₃B₃ phase, soft magnetism iron group boride phases, such as an R₂Fe₁₄ B phase and Fe₂₃B₆, and Fe₃B, are generable. That is, while being able to increase the ratio of an R₂Fe₁₄ B phase by adding Ti, the generated iron group boride phase contributes to the improvement in magnetization.

[0071]According to this invention person's experiment, only when Ti was added, it turned out that unlike the case where the metal of other kinds, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather for the first time. When Ti was added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of the demagnetization curve became good especially.

[0072]Such a Ti addition effect is notably demonstrated, when B exceeds ten atom %. Hereafter, this point is explained, referring to drawing 1.

[0073]Drawing 1 is a graph which shows the relation between maximum magnetic energy product (BH) max of the Nd-Fe-B magnet alloy in which Ti is not added, and the amount of B. A white bar shows among a graph the data of the sample as for which more than ten atom % contains Nd below 14 atom %, and the black bar shows the data of the sample as for which more than eight atom % contains Nd of less than ten atom %. On the other hand, drawing 2 is a graph which shows the relation between maximum magnetic energy product (BH) max of the Nd-Fe-B magnet alloy in which Ti was added, and B. A white bar shows among a graph the data of the sample as for which more than ten atom % contains Nd below 14 atom %, and the black bar shows the data of the sample as for which more than eight atom % contains Nd of less than ten atom %.

[0074]By the sample in which Ti is not added, maximum magnetic energy product (BH) max is falling as B increases irrespective of the content of Nd exceeding ten atom %, so that drawing 1 may show. Furthermore, the grade of this fall becomes large by the case where the content of Nd is 8-10atom%. Such a tendency is known from the former and it has been thought preferred in the magnet alloy which makes a Nd₂Fe₁₄ B phase a main phase to set the quantity of B below to ten atom %. For example, as for U.S. Pat. No. 4 and No. 836 or 868, B indicates the example of 5-9.5 atom %, less than 12 atom % is taught as a range in which B is still more preferred, and more than four atom % is teaching [more than four atom %] the range below ten atom % as a more desirable range.

[0075]On the other hand, in the sample in which Ti was added, maximum magnetic energy product (BH) max is improving in a certain range in which B exceeds ten atom % so that drawing 2 may show. This improvement is remarkable especially when the content of Nd is 8-10atom%.

[0076]Thus, if B exceeds ten atom %, it will become possible to acquire the effect which cannot be expected by Ti addition from the conventional common general technical knowledge that magnetic properties deteriorate. As a result, the magnetic powder contributed to the feature which was excellent in the bond magnet of this invention which carried out point ** is obtained.

[0077]Next, the manufacturing method of Ti content nano composite magnetic powder which the rare earth system bond magnet of this invention contains at least is explained.

[0078][The quenching alloy for Ti content nano composite magnetic powder] Above empirical formula (Fe1-mTm) 100-x-y-zQxRyMz (x, y, z, and m) Respectively $10 < x \leq 20 \text{atom\%}$, $6 < y < 10 \text{atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12 \text{atom\%}$, And the molten metal of an iron group alloy expressed with $0 \leq m \leq 0.5$ is cooled in an inert atmosphere, and the quenching alloy as for which more than the whole 60 volume % contains an R2Fe14B type compound phase by it is produced. The average crystal grain diameter of the R2Fe14B type compound phase in a quenching alloy can be 80 nm or less. If it heat-treats to this quenching alloy if needed, the amorphous substance which remained in the quenching alloy can be crystallized.

[0079]According to the embodiment using cooling rollers, such as a melt spinning process and the strip cast method, the above-mentioned molten metal is cooled in the atmosphere of 1.3 or more kPa of pressures. Thereby, even after separating from a cooling roller, in response to the secondary cooling effect by a controlled atmosphere, a molten metal is not only quenched by contact with a cooling roller, but is cooled appropriately.

[0080]According to this invention person's experiment, as for the pressure of the controlled atmosphere at the time of quenching, it is preferred to control by 1.3 or more kPa below to ordinary pressure (101.3kPa) moreover, and it is still more preferred to use the 10 or more kPa range of 90 or less kPa. The more desirable range is 60 or less kPa of 20 or more kPa.

[0081]Under the above-mentioned ambient-gas-pressure power, the range with preferred roll surface peripheral velocity is not less than 4 m/second 50 m/second or less. when roll surface peripheral velocity becomes slower 4 m /than a second, the crystal grain of the R2Fe14B type compound phase contained in a quenching alloy will become big and rough. As a result, by heat treatment, an R2Fe14B type compound phase may become still larger, and magnetic properties may deteriorate.

[0082]According to the experiment, the still more desirable range of roll surface peripheral velocity is not less than 5 m/second 30 m/second or less, and the still more desirable range is not less than 5 m/second 20 m/second or less.

[0083]The presentation of Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet by this invention contains, Most big and rough alpha-Fe is not deposited in a quenching alloy, and the organization which has a detailed R2Fe14B type compound phase or the organization which has a detailed R2Fe14B type compound phase, and the organization where the amorphous phase was intermingled are produced. Thereby, the state or the highly efficient nano composite magnet which exists by an extended state thinly which soft magnetic phases, such as an iron group boride phase, distributed minutely between hard magnetic phases (grain boundary) can be obtained after heat treatment. Atomic arrangement shall contain not only the phase constituted by only the portion which carried out disordering thoroughly but the phase which contains selectively the precursor and micro crystallite (size: several nanometers or less) of crystallization, or atom clusters with the "amorphous phase" in this specification. Specifically, the phase which can identify a crystal structure clearly by neither an X diffraction nor transmission electron microscopic observation will be widely called an "amorphous phase."

[0084]If it is going to produce conventionally a quenching alloy which cools the molten metal which has a presentation (however, Ti is not included) similar to the presentation of Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet of this invention contains and as for which more than 60 volume % contains an R2Fe14B type compound phase, Since the alloy structure in which alpha-Fe deposited mostly was obtained, there was a problem that alpha-Fe will become big and rough by subsequent crystallization heat treatment. If soft magnetic phases, such as

alpha-Fe, become big and rough, magnetic properties will deteriorate greatly and the bond magnet which is equal to practical use will not be obtained at all.

[0085]Like the presentation of Ti content nano composite magnetic powder which especially the bond magnet of this invention contains, since it was the high amorphous generation ability which a molten metal has when there is comparatively much content of B, even if it made the cooling rate of the molten metal late, the crystal phase was hard to be generated. Therefore, if it is going to produce a rapid solidification alloy in which the cooling rate of a molten metal is fully reduced, and the volume ratio of an R2Fe14B type compound phase exceeds 60%, In conventional technology, many alpha-Fe or its precursor deposited in addition to the R2Fe14B type compound phase, by subsequent crystallization heat treatment, big and rough-ization of alpha-Fe phase advanced, and magnetic properties have deteriorated greatly.

[0086]From the above thing, in order to increase the coercive force of the raw material alloy for nano composite magnet magnetic powder conventionally, The cooling rate of the molten metal was raised, and after changing into the state where most rapid solidification alloys are occupied by the amorphous phase, common sense that it is preferred forming the organization where minuteness making was uniformly carried out by crystallization heat treatment from the amorphous phase existed. This is because it was thought that crystallization should have been performed from an amorphous phase by the heat treatment process which is easy to control, in order to obtain nano composite with the alloy structure which the detailed crystal phase distributed.

[0087]For this reason, after producing the rapid solidification alloy which makes an amorphous phase a main phase by adding La excellent in amorphous generation ability to a raw material alloy, and quenching the molten metal of that raw material alloy, Both a Nd2Fe14 B phase and alpha-Fe phase are deposited and grown up by crystallization heat treatment, The art which makes [about tens of nm] any phase detailed is reported (it wc-Chan(s) and). et.al."THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF alpha-Fe/R2Fe14B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn.No.5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999. What minute amount addition (2atom%) of high-melting point metallic elements, such as Ti, raises magnetic properties for as for this paper, The desirable thing is taught when making the composition ratio of Nd which is a rare earth element increase from 9.5 atom % to 11.0 atom % carries out minuteness making of both a Nd2Fe14 B phase and the alpha-Fe phase. Addition of the above-mentioned refractory metal controls generation of boride (R2Fe23B3 and Fe3B), and it is performed in order to produce the raw material alloy for magnet powder which consists only of two phases of a Nd2Fe14 B phase and alpha-Fe phase.

[0088]On the other hand, at Ti content nano composite magnetic powder which the bond magnet of this invention contains, the deposit of alpha-Fe phase can be suppressed at a rapid solidification process by work of addition Ti. The magnetic powder which has magnetic properties outstanding by making the soft magnetic phase of iron group boride etc. generate in a crystallization-heat-treatment process, and controlling the big and rough-ization can be obtained.

[0089]That is, using a raw material alloy with comparatively few (for example, below nine atom %) amounts of rare earth elements, magnetization (residual magnetic flux density) and coercive force are high, and the magnet powder excellent also in the square shape nature of a demagnetization curve can be manufactured.

[0090]As mentioned above, the increase in the coercive force of the raw material alloy for Ti content nano composite magnetic powder, It realizes by moreover having controlled big and rough-ization of the soft magnetic phase, depositing and growing up a Nd2Fe14 B phase preferentially by a cooling process, and making the volume ratio of a Nd2Fe14 B phase increase by it. B to which the increase in magnetization exists in a rapid solidification alloy by work of Ti -- it is generating boride phases, such as ferromagnetic iron group boride, from a rich nonmagnetic amorphous phase, and the volume ratio of the ferromagnetic phase after crystallization heat treatment was made to increase -- it is thought that it was obtained at the sake.

[0091]It is preferred to form the organization containing three or more kinds of crystal phases which perform crystallization heat treatment and contain an R2Fe14B type compound phase, a boride phase, and alpha-Fe phase to the raw material alloy produced by making it above if needed. During this organization, the average crystal grain diameter of an R2Fe14B type compound phase adjusts heat treatment temperature and time so that the average crystal grain diameter of 200 nm or less and the boride

phase of not less than 10 nm, and alpha-Fe phase may be set to 1 nm or more 100 nm or less. Although the average crystal grain diameter of an R2Fe14B type compound phase is usually set to not less than 30 nm, it is set to not less than 50 nm depending on conditions. The average crystal grain diameter of soft magnetic phases, such as a boride phase and alpha-Fe phase, is set to 30 nm or less in many cases, and becomes only a size of several nanometers typically.

[0092]The average crystal grain diameter of the final R2Fe14B type compound phase in the raw material alloy for Ti content nano composite magnetic powder is larger than the average crystal grain diameter of alpha-Fe phase. Drawing 3 shows the metal texture of this raw material alloy typically. The detailed soft magnetic phase distributes and exists between big R2Fe14B type compound phases relatively so that drawing 3 may show. Thus, since the crystal growth of the soft magnetic phase is controlled and the average crystal grain diameter is small enough, even if the average crystal grain diameter of an R2Fe14B type compound phase becomes comparatively large, since each composition phase joins together magnetically by an exchange interaction and the magnetizing direction of a soft magnetic phase is restrained by the hard magnetic phase as a result, it becomes possible to show the square shape nature of the demagnetization curve outstanding as the whole alloy.

[0093]why boride is easy to be generated in an above-mentioned manufacturing method, It is thought that it is for this B's combining with other elements by crystallization heat treatment, and depositing and becoming easy to grow up since the amorphous phase which exists in a quenching alloy will surely contain B superfluously when an R2Fe14B type compound phase produces the coagulation alloy which occupies most. However, generation of the low compound of magnetization of combination of this B and other elements will reduce magnetization as the whole alloy by it.

[0094]According to this invention person's experiment, only when Ti was added, it turned out that unlike the case where the metal of other kinds, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather. When M (especially Ti) was added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of the demagnetization curve became good especially. When controlling generation of the low boride of magnetization from these things, Ti is considered to carry out important work especially. Especially when there are little B and Ti among the composition ranges of the raw material alloy used by production of Ti content nano composite magnetic powder in comparison, the iron group boride phase which has ferromagnetism by heat treatment deposits easily. In this case, since the volume ratio of the nonmagnetic amorphous phase which remains after crystallization heat treatment decreases as a result of incorporating B contained in a nonmagnetic amorphous phase into iron group boride, and a ferromagnetic crystal phase increases, it is thought that residual magnetic flux density Br improves.

[0095]Hereafter, this point is explained more to details, referring to drawing 4.

[0096]Drawing 4 is a figure showing typically change of the fine texture in the crystallization process of the rapid solidification alloy at the time of replacing with Ti and adding Nb etc., when Ti is added. When Ti is added, the grain growth of each composition phase is controlled also in the temperature range higher than the temperature to which alpha-Fe deposits, and the outstanding hard magnetic property is maintained. On the other hand, when metallic elements, such as Nb, V, and Cr, are added, the grain growth of each composition phase advances remarkably in the comparatively high temperature range that alpha-Fe deposits, and as a result of a working-to each composition interphase exchange interaction's becoming weaker, the square shape nature of a demagnetization curve falls greatly.

[0097]First, the case where Nb, Mo, and W are added is explained. In this case, if it heat-treats in the comparatively low temperature range where alpha-Fe does not deposit, it is possible to obtain the good hard magnetic property excellent in the square shape nature of a demagnetization curve. However, in the alloy which heat-treated at such a temperature, it is presumed that the R2Fe14B type fine crystal phase distributes and exists in a nonmagnetic amorphous phase, and since the composition of nano composite is not formed, it cannot expect high magnetization. If it heat-treats at a high temperature, alpha-Fe phase deposits out of an amorphous phase. Unlike the case where Ti is added, after a deposit, this alpha-Fe phase grows rapidly and is made big and rough. For this reason, the switched connection of each composition interphase becomes weak, and the square shape nature of a

demagnetization curve will deteriorate greatly.

[0098]On the other hand, when Ti is added, by heat treatment, the nano composite structure containing an R₂Fe₁₄B type crystal phase, an iron group boride phase, alpha-Fe phase, and an amorphous phase is acquired, and each composition phase carries out minuteness making uniformly. When Ti is added, growth of alpha-Fe phase is controlled.

[0099]Since these addition metals dissolve to Fe and combine with Fe in antiferromagnetism when V and Cr are added, magnetization will fall greatly. When V and Cr are added, the grain growth accompanying heat treatment is not fully controlled, but the square shape nature of a demagnetization curve deteriorates.

[0100]Thus, only when Ti is added, big and rough-ization of alpha-Fe phase is controlled appropriately, and it becomes possible to form ferromagnetic iron group boride. In order for Ti to delay a deposit of Fe primary phase (gamma-Fe which metamorphoses into alpha-Fe behind) at the time of fluid quenching, to consider it as the element which makes generation of a supercooled liquid easy and to carry out important work with B and C, It becomes possible to produce the quenching alloy in which an R₂Fe₁₄B type crystal phase and an amorphous phase are intermingled, without depositing alpha-Fe greatly, even if it makes the cooling rate at the time of quenching a molten metal into the value $10^{2^{**}}$ / second - whose $10^{5^{**}}$ / second grade are comparatively low. Especially this is very important for low-cost-izing in order to enable adoption of the strip cast method for having been suitable for mass production out of various melt quenching methods.

[0101]As a method of quenching a molten metal and obtaining a raw material alloy, it is the method that the strip cast method for pouring out a molten metal from tundish on a cooling roller directly, without performing control of flow of the molten metal by the nozzle or an orifice has high productivity, and a manufacturing cost is low. In order to make amorphous the molten metal of a R-Fe-B system rare earth alloy in the cooling-rate range which can be attained also by the strip cast method, more than ten atom % usually needs to add B. since the Nd₂Fe₂₃B₃ phase which is nonmagnetic big and rough alpha-Fe phase and soft magnetic phase besides an amorphous phase deposits after performing crystallization heat treatment to a quenching alloy when many B is added in a Prior art, homogeneous fine crystal structure is not obtained. As a result, the volume ratio of a ferromagnetic phase falls and the sharp fall of coercive force is invited due to the fall of magnetization, and decline in the rate of an abundance ratio of a Nd₂Fe₁₄ B phase. However, if Ti is added, as mentioned above, the phenomenon of big and rough-ization of alpha-Fe phase being controlled will happen, and magnetization will improve unexpectedly.

[0102]The magnetic properties it is more final to be in the state where many Nd₂Fe₁₄ B phases are included, rather than the case where a quenching alloy contains many amorphous phases tend to obtain a high thing. As for the volume ratio of the Nd₂Fe₁₄ B phase occupied in a quenching alloy, becoming more than 60 volume % is [more than whole half] specifically preferred. The value this 60 volume % is measured by Moessbauer spectroscopy.

[0103]Next, the embodiment using the melt spinning process and the strip cast method which are kinds of the rolling method is described still more concretely about manufacture of the alloy for Ti content nano composite magnetic powder in this invention.

[0104]According to a <liquid-quenching-equipment> book embodiment, a raw material alloy is manufactured using the rapid cooling device shown in drawing 5, for example. In order to prevent oxidation of the raw material alloy containing the rare earth elements R and Fe which oxidize easily, an alloy manufacturing process is performed in an inert gas atmosphere. As inactive gas, rare gas and nitrogen, such as helium or argon, can be used. As for nitrogen, it is preferred to use rare gas, such as helium or argon, in order to react to the rare earth element R easily in comparison.

[0105]The device of drawing 5 held a vacuum or an inert gas atmosphere, and is provided with the dissolution room 1 and the quenching room 2 of the raw material alloy which can adjust the pressure. Drawing 5 (a) is an entire configuration figure, and drawing 5 (b) is some enlarged drawings.

[0106]As shown in drawing 5 (a), the dissolution room 1 is provided with the following.

The fusion furnace 3 which dissolves the raw material 20 blended so that it might

become a desired magnet alloy presentation at an elevated temperature.

The hot-water-storing container 4 which has the tapping nozzle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis.

The feed ingredient feed unit 8 for supplying a feed ingredient in the fusion furnace 3, controlling atmospheric penetration.

The hot-water-storing container 4 stores the molten metal 21 of a raw material alloy, and has heating apparatus (un-illustrating) which can maintain the tapping temperature on a predetermined level.

[0107]The quenching room 2 is provided with the rotary cooling roll 7 for carrying out the rapid solidification of the molten metal 21 which came out of the tapping nozzle 5.

[0108]In this device, the atmosphere in the dissolution room 1 and the quenching room 2 and its pressure are controlled by the predetermined range. Therefore, the controlled atmosphere feed hopper 1b, 2b and 8b, and the gas exhaust ports 1a, 2a, and 8a are established in the suitable part of the device. Especially the gas exhaust port 2a is connected to the pump in order to control the absolute pressure in the quenching room 2 within the limits of 30kPa - ordinary pressure (atmospheric pressure).

[0109]The fusion furnace 3 can be tilted and pours in the molten metal 21 suitably in the hot-water-storing container 4 via the funnel 6. In the hot-water-storing container 4, the molten metal 21 is heated by unillustrated heating apparatus.

[0110]The tapping nozzle 5 of the hot-water-storing container 4 is arranged at the septum of the dissolution room 1 and the quenching room 2, and makes the surface of the cooling roller 7 in which it is located caudad flow down the molten metal 21 in the hot-water-storing container 4. The orifice diameter of the tapping nozzle 5 is 0.5-2.0 mm, for example. By this embodiment, when the viscosity of the molten metal 21 is large, although the molten metal 21 becomes difficult to flow through the inside of the tapping nozzle 5, in order to hold the quenching room 2 to a pressure condition lower than the dissolution room 1, a pressure differential is formed between the dissolution room 1 and the quenching room 2, and tapping of the molten metal 21 is performed smoothly.

[0111]The cooling roller 7 may be formed from the aluminum alloy from a point of thermal conductivity, a copper alloy, carbon steel, brass, W, Mo, and bronze. However, it is preferred to form from the alloy which contains Cu, Fe, or Cu and Fe from a viewpoint of a mechanical strength and economical efficiency. Since the detachability over the cooling roller of a quenching alloy will worsen if a cooling roller is produced with materials other than Cu or Fe, there is a possibility that a quenching alloy may coil around a roll, and it is not desirable. The diameter of the cooling roller 7 is 300-500 mm. The water-cooled capability of the water cooler formed in the cooling roller 7 is computed and adjusted according to the coagulation latent heat and the amount of tapping per unit time.

[0112]According to the device shown in drawing 5, the rapid solidification of a total of the 10-kg raw material alloy can be carried out, for example in 10 to 20 minutes. In this way, the formed quenching alloy serves as the alloy thin band (thickness:10-300micrometer and width:2mm-3mm) (alloy ribbon) 22, for example.

[0113]After adjusting at this time so that the thickness of an alloy thin band may be set to not less than 60 micrometers 300 micrometers or less, next crystallizing a rapid solidification alloy by heat treatment if needed, by grinding this alloy, The powder in which an aspect ratio (minor-axis direction size / major axis direction size) contains or more 0.3 1.0 or less particle to the whole powder particle in more than 70 mass %, and particle diameter contains a particle of 53 micrometers or less further in more than 10 mass % can be obtained. Thus, it is possible by adjusting the thickness of an alloy thin band and grinding it to make an aspect ratio or less [0.3 or more] into 1.0 in [most] powder for example. The particle diameter in this application specification should be classified by the standard sieve of JIS8801.

[0114]<Melt quenching method> The molten metal 21 of the raw material alloy expressed with the above-mentioned empirical formula is produced first, and it stores in the hot-water-storing container 4 of the dissolution room 1 of drawing 5. Next, tapping of this molten metal 21 is carried out on the water cooling roll 7 in decompression Ar atmosphere from the tapping nozzle 5, it is quenched by contact with the cooling roller 7, and is solidified. It is necessary to use the method of controlling a cooling rate with high precision as the rapid solidification method.

[0115]In the case of this embodiment, it is preferred to make a cooling rate into $1 \times 10^2 - 1 \times 10^8$ / second on the occasion of the cooling coagulation of the molten metal 21, and it is still more preferred to consider it as $1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$ / second.

[0116]The time when the molten metal 21 of an alloy is cooled by the cooling roller 7 is equivalent to time after an alloy contacts the peripheral surface of the rotating cooling roller 7 until it separates, and between them, the temperature of an alloy falls and will be in a supercooled liquid state. Then, the alloy of a supercooling state separates from the cooling roller 7, and flies the inside of an inert atmosphere. As a result of heat's being taken by the controlled atmosphere while the alloy is flying by the shape of a thin band, the temperature falls further. In this embodiment, since the pressure of a controlled atmosphere is set up within the limits of 30kPa - ordinary pressure, the cooling effect by a controlled atmosphere can become strong, and a Nd₂Fe₁₄B type compound can be deposited and grown up uniformly minutely into an alloy. When the elements M, such as a suitable quantity of Ti, are not added in a raw material alloy, in order that alpha-Fe may deposit and grow preferentially, final magnetic properties will deteriorate in the quenching alloy which passed through a cooling process which was mentioned above.

[0117]By setting ambient-gas-pressure power to 30 or more kPa, in order to adjust roll surface speed within the limits of [second] not less than 10 m/second 30 m /or less and to heighten the secondary cooling effect by a controlled atmosphere in this embodiment, The quenching alloy as for which more than 60 volume % contains a detailed R₂Fe₁₄B type compound phase with an average crystal grain diameter of 80 nm or less is produced.

[0118]As a melt quenching method for producing Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention, It is not restricted to the melt spinning process which controls the flow of the molten metal supplied on the surface of a cooling roller by the illustrated nozzle or an orifice, but various methods, such as the strip cast method use neither a nozzle nor an orifice, can be used. The congruence rolling method for using two cooling rollers in addition to the single rolling method may be used.

[0119]Also in the above-mentioned quenching method, the cooling rate of the strip cast method is comparatively low, and are $10^2 - 10^5$ / second. According to this embodiment, by adding a suitable quantity of Ti into an alloy, even when based on the strip cast method, the quenching alloy in which the organization which does not contain Fe primary phase occupies most can be formed. Since process expense is below the half grade of other melt quenching methods, the strip cast method is effective when producing a lot of quenching alloys compared with a melt spinning process, and is art suitable for mass production. When not adding the element M to a raw material alloy, or when Cr, V, Mn, Mo, Ta, and/or W are added instead of element Ti, Since the metal texture containing many Fe primary phases generates even if it forms a quenching alloy using the strip cast method, a desired metal texture cannot be formed.

[0120]The thickness of an alloy is controllable by adjusting roll surface peripheral velocity in a melt spinning process or the strip cast method. If thickness forms the alloy of the not less than 60-micrometer range of 300 micrometers or less by adjusting roll surface peripheral velocity, since this alloy comprises an above-mentioned detailed organization, it will be easy to fracture it in the direction of versatility according to a grinding process. As a result, the powder particle (an aspect ratio is [one] near) of homaxial shape is easy to be obtained. That is, the powder particle extended flat in accordance with the fixed direction is not obtained, but the powder particle of homaxial shape, i.e., the shape near a globular form, is formed.

[0121]On the other hand, when roll surface peripheral velocity is made quick and thickness of an alloy is made thinner than 60 micrometers, there is a tendency to be equal to a direction with a metal texture of an alloy vertical to a roll contact surface, like the conventional quenching magnet. Therefore, the powder particle which becomes easy to fracture in accordance with the direction, and was obtained by grinding serves as shape extended flat in accordance with the parallel direction on the surface of the alloy easily, and less than 0.3 powder particle is easy to generate an aspect ratio.

[0122]Drawing 6 (a) shows typically the alloy 10 in front of the grinding process of the manufacturing method of the magnet powder by this embodiment, and the powder

particle 11 after a grinding process. On the other hand, drawing 6 (b) shows typically the alloy thin band 12 in front of the grinding process of the manufacturing method of the conventional quenching magnet powder, and the powder particle 13 after a grinding process.

[0123]As shown in drawing 6 (a), since the alloy 10 before grinding is constituted by equiaxed grain with a small crystal grain diameter, it fractures in accordance with a random direction, and it is cheap and the homaxial powder particle 11 is easy to be generated in the case of this embodiment. On the other hand, since it is easy to fracture in the case of the conventional quenching alloy in the almost vertical direction to the surface of the alloy thin band 12 as shown in drawing 6 (b), the shape of the particles 13 will become flat.

[0124]Thus, by controlling roll surface peripheral velocity preferably 20 m/second from 2 m/second in the range of 8 m/second to 15 m/second, and adjusting the thickness of an alloy thin band to the range of 60 to 300 micrometers, An aspect ratio can obtain or more 0.4 1.0 or less powder preferably 0.3 or more.

[0125]According to a <heat treatment> book embodiment, heat treatment of said quenching alloy is performed in argon atmosphere. Preferably, a heating rate is made into a second in 0.08 **/second - 20 ** /, and at not less than 550 ** the temperature of 850 ** or less, 30 seconds or more, after [20 or less minutes] carrying out time maintenance, it cools to a room temperature. Into an amorphous phase, the fine crystal of a metastable phase deposits and grows and nano composite organization is formed by this heat treatment. Since according to this embodiment it is at the start time of heat treatment and the detailed Nd₂Fe₁₄B type crystal phase has already existed in more than the whole 60 volume %, Big and rough-ization of alpha-Fe phase or other crystal phases is controlled, and minuteness making of each composition phase (soft magnetic phase) other than a Nd₂Fe₁₄B type crystal phase is carried out uniformly.

[0126]If heat treatment temperature is less than 550 **, many amorphous phases may remain and after heat treatment may not reach levels with enough coercive force depending on quenching conditions. If heat treatment temperature exceeds 850 **, the grain growth of each composition phase will be remarkable, residual magnetic flux density Br will fall, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate. For this reason, although not less than 550 ** 850 ** or less of heat treatment temperature is preferred, the range of more desirable heat treatment temperature is not less than 570 ** 820 ** or less.

[0127]According to this embodiment, the Nd₂Fe₁₄B type compound phase of quantity sufficient in a quenching alloy deposits uniformly and minutely for the secondary cooling effect by a controlled atmosphere. For this reason, even when not daring to perform crystallization heat treatment to a quenching alloy, the rapid solidification alloy itself can demonstrate sufficient magnetic properties. Therefore, although crystallization heat treatment is not an indispensable process, in order for it to be improvement in magnetic properties to perform this, it is preferred. It is possible for heat treatment of a low temperature to also fully raise magnetic properties as compared with the former.

[0128]The heat treating atmosphere of an inert gas atmosphere is preferred in order to prevent oxidation of an alloy. 0. It may heat-treat in the vacuum of 1 or less kPa.

[0129]If carbon is added to a raw material alloy, the oxidation resistance of magnetic powder will improve further. When C of sufficient quantity is added, heat treatment to a quenching alloy may be performed under atmospheric air.

[0130]In the quenching alloy before heat treatment, the metastable phase of Fe₃ B phase, Fe₂₃B₆, and R₂Fe₂₃B₃ equality may be contained in addition to the R₂Fe₁₄B type compound phase and the amorphous phase. By the effect of Ti addition, an R₂Fe₂₃B₃ phase disappears by heat treatment and In that case, [the saturation magnetization of an R₂Fe₁₄ B phase and equivalent], Or crystal growth of the iron group boride (for example, Fe₂₃B₆) and alpha-Fe which show saturation magnetization higher than it can be carried out.

[0131]In Ti content nano composite magnetic powder contained in the bond magnet of this invention, even if a soft magnetic phase like alpha-Fe exists eventually, the grain growth is controlled by the effect of Ti and minuteness making of the organization is carried out. As a result, in order that a soft magnetic phase and a hard magnetic phase may join together magnetically by an exchange interaction, outstanding magnetic properties are demonstrated.

[0132]The average crystal grain diameter of the R2Fe14B type compound phase after heat treatment, It needs to be set to 300 nm or less which is a single domain crystal grain diameter, it is preferred that they are [not less than 10 nm] 200 nm or less and also not less than 20 nm 150 nm or less, and it is still more preferred that it is [not less than 20 nm] 100 nm or less. On the other hand, since the exchange interaction committed to each composition interphase will become weaker and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate if the average crystal grain diameter of a boride phase or alpha-Fe phase exceeds 100 nm, (BH) max will fall. If these average crystal grain diameters are less than 1 nm, high coercive force will no longer be acquired. As for the average crystal grain diameter of soft magnetic phases, such as a boride phase from the above thing, and alpha-Fe phase, it is preferred that 100 nm or less is [1 nm or more] 50 nm or less preferably, and it is still more preferred that it is 30 nm or less.

[0133]before heat treatment -- the thin band of a quenching alloy -- coarse -- cutting -- or coarse grinding may be carried out. Ti content nano composite magnetic powder can be manufactured by grinding the end of alloy coarse powder (or thin band) it was obtained after heat treatment, and producing magnetic powder.

[0134]500 micrometers or less of rare earth alloy powder of 300 micrometers or less are suitably used especially for the rare earth system bond magnet of <explanation of grinding process> this invention for a maximum droplet size. As for mean particle diameter, when using for compression molding, it is preferred that it is in the range of 50 to 200 micrometers, and it is more preferred that it is in the range of 100 to 150 micrometers.

[0135]The aspect ratio of magnetic powder influences the mobility of the compound for obtaining a rare earth system bond magnet. As for Ti content nano composite magnetic powder contained in the bond magnet of this invention, it is preferred that the aspect ratio of the particles more than 2 mass % of the whole magnetic powder is 1.0 or less [0.3 or more]. Of course, an aspect ratio may be mixed with less than 0.3 Ti content nano composite magnetic powder, and it may use. In order to obtain the compound which was furthermore excellent in mobility, It is preferred that more than 70 mass % of the whole magnetic powder considers it as 1.0 or less or more 0.3 aspect ratio, and it is still more preferred to prepare a compound using the magnetic powder in which an aspect ratio contains 1.0 or less or more 0.3 Ti content nano composite magnetic powder in more than 70 mass %. Of course, the aspect ratio of powder particles, such as MQ powder, can be mixed with less than 0.3 powder particle, and it can also use.

[0136]Using a pin disc mill device as shown, for example in drawing 7 etc., Ti content nano composite magnetic powder which has the above aspect ratios is producible, when thickness grinds not less than 60-micrometer an alloy thin band of 300 micrometers or less. Drawing 7 is a sectional view showing an example of the pin mill device used for this embodiment. This pin mill device 40 is a pin disc mill, it makes the two disks (disk) 42a and 42b with which two or more pins 41 were arranged by one side counter, and it is arranged so that the mutual pin 41 may not collide. At least one disk 42a and/or 42b rotate at high speed. The disk 42a revolves around the axis 43 in the example of drawing 7. The front view of the rotating near disk 42a is shown in drawing 8. On the disk 42a of drawing 8, it is arranged so that the pin 41 may draw two or more concentric circles. The disk 42b currently fixed is also arranged so that the pin 41 may draw a concentric circle.

[0137]The thing which should be ground by the pin disc mill to be ground is sent in in the space of the crevice which the disk of two sheets has countered from the entrance slot 44, will collide with the pin 41 on the rotating disk 42a, and the pin 41 on the stopped disk 42b, and will be ground by the shock. The powder generated by grinding is flown in the direction of the arrow A, and is eventually brought together in one place.

[0138]In the pin mill device 40 of this embodiment, although the disks 42a and 42b which support the pin 41 are formed from stainless steel etc., the pin 41 is formed from charges of a cemented carbide material, such as carbon steel, ceramics, and a tungsten-carbide (WC) sintered compact. As a charge of a cemented carbide material, TiC, MoC, NbC, TaC, Cr₃C₂, etc. can be conveniently used besides WC sintered compact. These cemented carbide is IVa, Va, and the sintered compact that combined the carbide powder of the metal belonging to VIa fellows using Fe, Co, nickel, Mo, Cu, Pb, Sn, or these alloys.

[0139]For example, if grinding is performed on the conditions that mean particle

diameter is set to 100 micrometers or less using the above-mentioned pin mill device, the aspect ratio of particles can obtain or more 0.3 1.0 or less powder. For example, particle diameter is obtained, when a powder particle (53 micrometers or less or 38 micrometers or less) classifies these.

[0140]An aspect ratio tends to approach 1.0, so that a raw material alloy is ground finely. the effect of improving restoration nature as what has an aspect ratio close to 1.0 is high, it is preferred that an aspect ratio is 1.0 or less [0.4 or more], it is still more preferred that it is [or more 0.5] 1.0 or less, and it is most preferred that it is [or more 0.6] 1.0 or less.

[0141]The pin mill device suitably used by this embodiment may be a device with which it was not limited to the pin disc mill by which the pin was arranged on the disk, for example, the pin was arranged on the cylinder. when a pin mill device is used, the powder which has the particle size distribution near a normal distribution can be obtained, and there is an advantage that adjustment of mean particle diameter is easy, and excellent in mass production nature.

[0142][Reason for limitation for a presentation] Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention, it is expressed with empirical formula $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{QxRyMz}$ (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel.) At least one sort of elements which Q is the element chosen from the group which consists of B and C, and certainly contain B, One or more sorts of rare earth elements and M in which R does not contain La and Ce substantially Ti, At least one sort of metallic elements which are metallic elements chosen from the group which consists of Zr and Hf, and certainly contain Ti, The composition ratio x, y, and z and m have $10 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, $6 < y < 10 \text{ atom\%}$, $0.1 \leq z \leq 12 \text{ atom\%}$, and the presentation expressed with $0 \leq m \leq 0.5$, respectively.

[0143]The whole quantity comprises B (boron), or Q comprises combination of B and C (carbon). As for the atomic ratio rate of C to the total amount of Q, it is preferred that it is 0.25 or less.

[0144]When the composition ratio x of Q becomes below ten atom %, when the cooling rate at the time of quenching is comparatively as low as 10^2 / second - 10^5 / second grade, It becomes difficult to produce the quenching alloy in which an R2Fe14B type crystal phase and an amorphous phase are intermingled, and even if it heat-treats after that, only HcJ of less than 700 kA/m is obtained. Therefore, it becomes difficult to make roll surface peripheral velocity comparatively late by the melt spinning process or the strip cast method, and to produce the magnetic powder which has the magnetic properties whose aspect ratios are 0.3-1.0 and, which were excellent. Also in a melt quenching method, it becomes impossible for process expense to adopt the comparatively cheap strip cast method, and the manufacturing cost of magnetic powder will rise. On the other hand, since the increase of the volume ratio of the amorphous phase in which after crystallization heat treatment remains, and the rate of an abundance ratio of α -Fe which has the highest saturation magnetization in a composition phase simultaneously will decrease if the composition ratio x of Q exceeds 20 atom %, residual magnetic flux density Br will fall. It is preferred to set up the composition ratio x of Q exceed ten atom %, and below 20 atom % consist of the above thing. As for the range of the more desirable composition ratio x, more than ten atom % is below 17 atom %. Since it is possible to deposit an iron group boride phase efficiently and to raise Br, it is still more preferred that more than ten atom % makes the range of x below into 14 atom %. At the time of $15 < x \leq 20 \text{ atom\%}$, it is preferred to satisfy $3.0 < z < 12 \text{-atom\%}$.

[0145]R is one or more sorts of elements chosen from the group of a rare earth element (Y is included). Since coercive force and square shape nature will deteriorate if La or Ce exists, it is preferred that La and Ce are not included substantially. However, when a little La and Ce(s) (below 0.5 atom %) exist as an impurity mixed unescapable, it is satisfactory on magnetic properties. Therefore, when it contains La and Ce below 0.5 atom %, it can be said that neither La nor Ce is included substantially.

[0146]As for R, it is preferred that Pr or Nd is included as an essential element, and, more specifically, it may replace a part of the essential element by Dy and/or Tb. When the composition ratio y of R becomes less than the whole six atom %, the compound phase which has an R2Fe14B type crystal structure required for the manifestation of coercive force does not fully deposit, but it becomes impossible to obtain coercive force HcJ of 700 or more kA/m. If the composition ratio y of R becomes more than ten atom %, the abundance of the iron group boride and α -Fe

which have ferromagnetism will fall. Simultaneously, not only the corrosion resistance and oxidation resistance of magnetic powder fall, but elution of the rare earth element at the time of plating film formation poses a problem, and the effect by this invention becomes is hard to be acquired. Therefore, as for the composition ratio y of the rare earth element R, it is preferred that the beyond range of less than ten atom %, for example, six atom %, adjusts [more than six atom %] below to 9.5 atom %. As for the range of more desirable R, more than seven atom % is below 9.3 atom %, and, as for the range of still more desirable R, more than eight atom % is below 9.0 atom %.

[0147]The addition metal element M makes Ti indispensable, and also may contain Zr and/or Hf. Ti is an indispensable element in order to acquire the effect mentioned above, it contributes to the improvement of the improvement in coercive force H_cJ and residual magnetic flux density B_r , and the square shape nature of a demagnetization curve, and raises maximum energy product $(BH)_{max}$.

[0148]If the composition ratio z of the metallic element M becomes less than the whole 0.5 atom %, the effect of Ti addition will not fully be revealed. On the other hand, since the volume ratio of the amorphous phase in which after crystallization heat treatment remains will increase if the composition ratio z of the metallic element M exceeds the whole 12 atom %, it is easy to invite the fall of residual magnetic flux density B_r . As for the composition ratio z of the above thing to the metallic element M, it is preferred that more than 0.5 atom % considers it as the range below 12 atom %. The minimum of the range of more desirable z is 1.0atom%, and the maximum of the range of more desirable z is 8.0atom%. The maximum of the range of desirable z is 6.0atom%.

[0149]Since the amorphous phase containing Q (for example, B) is easy to be formed so that the composition ratio x of Q is high, it is preferred to make high composition ratio z of the metallic element M. The high soft magnetism iron group boride of magnetization can be deposited by this, or the grain growth of the generated iron group boride can be controlled. It is specifically preferred to adjust composition ratio so that $z/x \geq 0.1$ may be satisfied, and it is more preferred to satisfy $z/x \geq 0.15$.

[0150]In order that Ti may carry out desirable work especially, the metallic element M certainly contains Ti. In this case, it is preferred that it is not less than 70% comparatively (atomic ratio) of Ti to the whole metallic element M, and it is still more preferred that it is not less than 90%.

[0151]Although Fe occupies the content remainder of an above-mentioned element, even if it replaces a part of Fe with a kind of Co and nickel, or two sorts of transition metal elements (T), it can obtain desired hard magnetic property. If the amount of substitution of T to Fe exceeds 50% (namely, $m > 0.5$), high residual magnetic flux density B_r beyond 0.7T will not be obtained. For this reason, as for the amount of substitution, it is preferred to limit to 50% or less (namely, $0 \leq m \leq 0.5$) of range 0% or more. Since the Curie temperature of an $R_2Fe_{14}B$ phase rises while the square shape nature of a demagnetization curve improves by replacing a part of Fe by Co, heat resistance improves. The range with the preferred amount of Fe substitution by Co is 0.5% or more of 40% or less. Even if a little aluminum, Si, Cu, Ga, Ag, Pt, Au, Pb, V, Cr, Mn, Nb(s), Mo, and W are included, magnetic properties are not degraded, but it is preferred to consider it as the content below two atom %.

[0152][Oxidation resistance of magnetic powder] It explains comparing with the conventional quenching magnet powder the oxidation resistance of Ti content nano composite magnetic powder used for the rare earth system bond magnet of this invention.

[0153]Here, Ti content nano composite magnetic powder is compared with MQP-B and MQP-O (the maximum droplet size of all is 300 micrometers or less) which are marketed from MQI as conventional quenching magnet powder. The sample of Ti content nano composite magnetic powder was produced as follows.

[0154]first, the quenching alloy (Nd:9atom%, Ti:3atom%, Co:2atom%, the alloy of the remainder Fe, Average thickness : After grinding 70 micrometers and the standard deviation of σ :13 micrometers to 850 micrometers or less, It heat-treated by throwing in powder using the hoop belt furnace which has a soaking zone about 500 mm in length with 20g the speed of supply for /the bottom of Ar style mind, and into the furnace part [for belt feed-rate/of 100 mm] held at 680 **, and magnetic powder was obtained. what was ground so that it might become the particle size distribution in

which an aspect ratio contains or more 0.4 1.0 or less powder about 30% by a volume reference using the pin disc mill which mentioned the obtained magnetic powder above was set to sample NCP-0 of Ti content nano composite magnetic powder.

[0155]Oxygen content and magnetic properties after neglecting each magnetic powder in the atmosphere at various temperature (23 **, 300 **, and 350 **) for 1 hour are shown in Table 1. Magnetic properties were measured using the oscillating-type magnetometer. With the result measured at 23 **, the result measured after neglecting it at 300 ** and 350 ** in the atmosphere for 1 hour, respectively is doubled and shown.

[0156]As shown in Table 1, when it was neglected at 300 ** in the atmosphere for 1 hour, the oxygen content increased to 0.67 mass %, and when MQP-B was neglected at 350 ** for 1 hour, it increased to 1.93 mass %. When it was neglected at 300 ** for 1 hour, the oxygen content increased to 0.24 mass %, and when MQP-O was neglected at 350 ** for 1 hour, it increased to 0.59 mass %.

[0157]Ti content nano composite magnetic powder NCP-0 [on the other hand,], The oxygen content after an oxygen content's increasing only to 0.10 mass % even if it neglects it at 300 ** in the atmosphere for 1 hour, but neglecting it at 350 ** for 1 hour is to 0.20 mass %, and it turns out that it excels in oxidation resistance as compared with the conventional quenching magnet powder.

[0158]The result of having measured the heating mass rate of increase of each magnetic powder using the thermobalance is shown in drawing 9. A heated atmosphere considered the heating rate as a part for 10 **/in the atmosphere. Ti content nano composite magnetic powder NCP-0 has few increases in mass by oxidation compared with MQP-B or MQP-O, and it is excellent in oxidation resistance so that drawing 9 may show.

[0159]Next, when seen about the magnetic properties of Table 1, the fall of magnetic properties of MQP-B was also remarkable, for example, when (BH) max was neglected at 300 ** for 1 hour, it fell to what [about 65% of] was neglected at 23 ** for 1 hour, and when it was neglected at 350 ** for 1 hour, it fell to about 30%. When (BH) max of MQP-O was neglected at 350 ** for 1 hour, it fell to what [less than about 80% of] was neglected at 23 ** for 1 hour. On the other hand, even if it neglected Ti content nano composite magnetic powder NCP-0 at 350 ** for 1 hour, the (BH) max fell only to what [about 90% of] was neglected at 23 ** for 1 hour.

[0160]Thus, since Ti content nano composite magnetic powder is excellent in oxidation resistance, in the process (for example, preparation and/or heat curing of a compound) of producing a bond magnet, magnetic powder cannot oxidize easily. Therefore, in order to control oxidation of magnetic powder, the rust prevention treatment of the required magnetic powder can be simplified or omitted with the conventional quenching magnet powder (especially MQP-B). When the conventional quenching magnet powder was used, in order to control oxidation of magnetic powder, heat cure needed to be carried out in inert gas atmospheres, such as a vacuum or Ar, but it becomes possible by using Ti content nano composite magnetic powder to carry out heat cure in the atmosphere. That is, by using Ti content nano composite magnetic powder, the manufacturing process of a bond magnet can be simplified and cost can be reduced. Since oxidation resistance was low, applying was difficult for the conventional quenching magnet powder to the bond magnet for injection molding which needs resin, the process to knead, and the process to fabricate, for example at the temperature of 250 ** - about 300 **, but. The bond magnet produced by injection molding can be obtained by using Ti content nano composite magnetic powder. In mixing and using Ti content nano composite magnetic powder, the conventional quenching magnet powder, and/or the conventional nano composite magnetic powder, In order to fully acquire the oxidation-resistant advantage which was excellent in Ti content nano composite magnetic powder, It is preferred to use the magnetic powder which adjusted the mixing ratio etc. so that the oxygen content after neglecting it in the 1-hour atmosphere at not less than 300 ** the temperature of 350 ** or less may become in less than 0.24 mass %, and it is more preferred to use the prepared magnetic powder so that the above-mentioned oxygen content may become below in 0.2 mass %. For example, if the magnetic properties for which the bond magnet for various rotating machines or actuators is asked are taken into consideration, as magnetic properties of the magnetic powder used suitably for these compounds for bond magnets, It is preferred that it is satisfied with a final state of $B_r \geq 0.7T$, $(BH)_{max} \geq 80 \text{ kJ/m}^3$, and $H_{CJ} \geq 600 \text{ kA/m}$. If the magnetic powder which has above-mentioned oxidation resistance is used, even if it takes into consideration

the influence of the oxidation in the making process of a compound and a bond magnet, the above-mentioned magnetic properties can be acquired.

[0161]

[Table 1]

[0162]Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention has the feature that a particle diameter dependency is small, in the magnetic properties for the feature of the presentation and an organization. Ti content nano composite magnetic powder has the comparatively low content of the rare earth element R, The small boride phase is distributing so that R may enclose an $R_2Fe_{14}B$ phase in addition to a rich grain boundary phase not existing, and further, since compatibility with boron is high, as for Ti, the boride phase contains many Ti rather than other phases. As a result, Ti content nano composite magnetic powder is excellent in oxidation resistance compared with the conventional quenching magnet powder.

[0163]Since the conventional quenching magnet powder contains comparatively a lot of rare earth elements R, it oxidizes easily, and it becomes remarkable falling it of the magnetic properties by oxidation on the surface of a powder particle, so that particle diameter is small. For example, in MQP-B (300 micrometers or less of maximum droplet sizes), as shown in Table 2, the magnetic properties of a powder particle of 53 micrometers or less are falling [particle diameter] especially by 75 micrometers or less. the highest value is shown if it sees about residual magnetic flux density Br -- residual magnetic flux density Br (0.79T) of a powder particle of 53 micrometers or less is falling to less than 90% to residual magnetic flux density Br (0.90T) of the powder particle not more than super-150micrometer by 125 micrometers. When it sees about (BH) max, (BH) max (it is [38 micrometers or less and] an arithmetic average of the value not more than super-53micrometer 38 micrometers) of an average of a powder particle of 53 micrometers or less is 85.5 kJ/m³, It is falling to less than 75% of 114.6 kJ/m³ which is (BH) max (it is [less than super-180micrometer and] an arithmetic average of the value not more than super-212micrometer 180 micrometers 150 micrometers) of an average of the powder particle not more than super-212micrometer 150 micrometers.

[0164]On the other hand, Ti content nano composite magnetic powder has a low rate of a fall of the magnetic properties by oxidation, and its particle diameter dependency of magnetic properties is small. For example, in nano composite magnetic powder NCP-0 (300 micrometers or less of maximum droplet sizes), as shown in Table 3, it is hardly dependent on particle diameter, and magnetic properties have outstanding magnetic properties. for example, residual magnetic flux density Br shows the highest value -- residual magnetic flux density Br (about 0.829T) of a powder particle of 53 micrometers or less has 106 micrometers of values [not less than 98% of] to residual magnetic flux density Br (0.845T) of the powder particle not more than super-125micrometer. (BH) max of the average of a powder particle of 53 micrometers or less also about (BH) max is 104.6 kJ/m³, and has not less than 98% of value of 106.6 kJ/m³ which is (BH) max of an average of the powder particle not more than super-212micrometer 150 micrometers. The result of having performed evaluation same about Ti content nano composite magnetic powder of various presentations, It turned out that (BH) max of an average of the powder particle of 53 micrometers or less of nano composite magnetic powder has 150 micrometers of values [not less than 90% of] of (BH) max of an average of the powder particle not more than super-212micrometer about almost all presentations, and not less than 95% of value is obtained about many presentations. Evaluation of the particle size distribution of magnetic powder was performed using the standard sieve of JIS8801 conformity.

[0165]

[Table 2]

[0166]

[Table 3]

[0167]Thus, since Ti content nano composite magnetic powder has the conventional quenching magnet powder and the magnetic properties more than equivalent, it can be

used as magnetic powder of the compound for rare earth system bond magnets instead of the conventional quenching magnet powder (for example, MQ powder). If Ti content nano composite magnetic powder is used, the compound which has the outstanding characteristic of versatility which was mentioned above can be obtained. Of course, although the magnetic powder for bond magnets may be constituted only from Ti content nano composite magnetic powder, a big effect can be acquired also when the particle diameter of the MQ powder mentioned above, for example, transposes a powder particle of 53 micrometers or less to Ti content nano composite magnetic powder.

[0168]The effect that restoration nature is improved by mixing a particle (53 micrometers or less and 38 micrometers or less) in below is explained illustrating an experimental result.

[0169]First, sample NCP-1 to NCP-5 of nano composite magnetic powder which has various particle size distribution as shown in Table 4 was produced. By grinding with a power mill using the screen of 0.5 mmphi, prepare the magnetic powder of NCP-1 and the magnetic powder of other NCP-2 - NCP-5, It prepared using the pin mill device mentioned above by number of rotations being 3000 rpm, 4000 rpm, 5000 rpm, and 8000 rpm, respectively. The result of having measured tap density for these magnetic powder sample NCP-1 to NCP-5 using tap DENSA is shown in Table 5. Mass [of a powder particle of 53 micrometers or less] % and particle diameter double mass % of the powder particle of more than 250 micrometers, and the particle diameter contained in each magnetic powder sample shows in Table 5.

[0170]Sample NCP-3 in which particle diameter contains a particle of 53 micrometers or less in more than 10 mass % (strictly more than 9.5 mass %) - NCP-5 have tap density as high as more than 4.3 g/cm³, and it turns out that the restoration nature of magnetic powder is excellent so that the result of Table 5 may show. The restoration nature of the magnetic powder evaluated by tap density of magnetic powder correlates with the restoration nature of the powder of the compound for bond magnets, and the restoration nature of the powder of a compound prepared using the high magnetic powder of restoration nature also becomes high. Therefore, by using the magnetic powder in which particle diameter 10 mass % Contains nano composite magnetic powder of 53 micrometers or less, the restoration nature of the powder of the compound for bond magnets and mobility are improved, and a quality Plastic solid can be acquired.

[0171]

[Table 4]

[0172]

[Table 5]

[0173]In order to improve forming density, it is preferred that particle diameter contains a powder particle of 38 micrometers or less. Ti content nano composite magnetic powder NCP-11 to NCP-16 which has the particle size distribution shown in Table 6 was prepared, and the compound was obtained by mixing with the epoxy resin of 2 mass %, respectively. The bond magnet Plastic solid was acquired by carrying out compression molding by compacting pressure 980MPa (10 t/cm²) using each compound. The particle diameter in the magnetic powder used for each compound shows drawing 10 the density of each bond magnet Plastic solid with the content of a powder particle of 38 micrometers or less.

[0174]

[Table 6]

[0175]Even if the content of a powder particle of 38 micrometers or less is too low and it is too high so that drawing 10 may show, the density of a Plastic solid falls. As a result of examining many things, in order to obtain sufficient Plastic solid density, it is preferred to use the magnetic powder in which particle diameter contains a powder particle of 38 micrometers or less in more than about 8 mass %. However, if particle diameter uses the magnetic powder in which the content of a powder particle of 38 micrometers or less exceeds about 16 mass %, a moldability falls and the high-definition Plastic solid which has high density may not be acquired.

[0176]Although the particle diameter of magnetic powder and the relation of the moldability were explained about the compound for compression molding, it can say that the same may be said of the compound for [, such as injection molding and extrusion molding,] other shaping.

[0177][Explanation of the manufacturing method of a compound and a magnet body] The magnetic powder for bond magnets containing above-mentioned Ti content nano composite magnetic powder is mixed with binding materials, such as resin, and the compound for bond magnets is manufactured.

[0178]The compound for injection molding is manufactured by kneading magnetic powder and thermoplastics using a publicly known kneading apparatus (for example, a kneader and an extruder). The compound for compression molding mixes the thermosetting resin and magnetic powder which were diluted with the solvent, and is manufactured by removing a solvent. If needed, the mixture of the magnetic powder and resin which were obtained is cracked so that it may become a predetermined particle size. By adjusting the conditions of a crack, etc., it is good also as granularity. The powder material obtained by grinding may be corned.

[0179]In order to improve the corrosion resistance of magnetic powder, publicly known surface treatments, such as chemical conversion, may be beforehand performed on the surface of magnetic powder. In order to improve further the corrosion resistance of magnetic powder, wettability with resin, and the moldability of a compound, it is preferred to use various coupling agents, such as the Silang system, a titanate system, an aluminate system, and a zirconate system. Lubricant, such as a ceramic ultrafine particle, zinc stearates, calcium stearates, etc., such as colloidal silica, may be used, and a thermostabilizer, fire retardant, a plasticizer, etc. may be used.

[0180]Since the compound for magnets is used for various uses with various forming processes, according to a use, the kind of resin and the rate of a compounding ratio of magnetic powder are decided suitably. As resin, for example Thermosetting resin, such as an epoxy resin, phenol resin, and melamine resin, Polyamide (Nylon 66, nylon 6, Nylon 12, etc.) and polyethylene, Thermoplastics, such as polypropylene, polyvinyl chloride, polyester, and a polyphenylene sulfide, rubber, elastomers and also these denaturation objects, a copolymer, a mixture, etc. can be used. In particular, use on an industrial scale can produce comparatively easily the compound using the high-melting point resin which has the not less than 180 °C difficult softening temperature, such as nylon 6 and a polyphenylene sulfide, until now.

[0181]Since a moldability and mobility are improvable by using Ti content nano composite magnetic powder, resin of the hyperviscosity for which using conventionally was difficult can also be used. Since the resin (for example, the amount grade article of polymers of various resin, such as polyimide and a liquid crystal polymer) which the melting point or softening temperature was not able to use conventionally highly since the magnetic powder could not oxidize easily can be used, the characteristics (heat resistance etc.) of a bond magnet are improvable. When using thermosetting resin, the resin hardened at a temperature higher than before can be used.

[0182]As a forming process, compression molding, rolling shaping, calender molding, extrusion molding, and injection molding can be illustrated. Although only a comparatively simple-shaped Plastic solid can be fabricated by compression molding, rolling shaping, and extrusion molding among these forming processes, since mobility not much high at the time of shaping is not required, the filling factor of magnet powder can be made high. By using the magnet powder which adjusted particle size distribution and/or an aspect ratio, a filling factor still higher (for example, 80 volume % is exceeded) than before can be realized, and it can be filled up to a 90 volume % grade at the maximum. However, resin for fully combining magnetic powder, if a filling factor is too high runs short, Since there is a possibility that problems, such as magnetic powder being omitted at the time of the fall of the mechanical intensity of a bond magnet and plating processing, and plating liquid deteriorating, or the omissive magnetic powder adhering to a tunic and spoiling the detergency of a tunic, may arise, below 85 volume % of a magnetic powder filling factor is preferred. By using the magnetic powder containing Ti content nano composite magnetic powder mentioned above in compression molding, The advantage that the corrosion of a magnet with the plating liquid which remained in the adverse effect and opening to the plating tunic which can decrease and forms in the surface the quantity of the opening (void) formed in a molded body surface can be controlled

is acquired. The acquired bond magnet Plastic solid may process polish etc. by a publicly known method.

[0183][The plating tunic of a bond magnet] As a plating tunic formed in the surface of the magnet Plastic solid of the bond magnet of this invention, wet plating tunics, such as an electrolysis plating (electroplating) tunic and a nonelectrolytic plating tunic, are employable.

[0184]Although metal tunics, such as an alloy containing nickel, Cu, Cr, Zn, Sn, Pb, Au, Ag, Pt, Pd, Cd, and them, are raised as an electrolysis plating tunic, The alloy which contains nickel, Cu, Cr, Zn, Sn, and them from viewpoints of performance, cost, etc. required of a bond magnet is desirable. Also in this, what contains nickel or Cu especially is preferred.

[0185]Since the bond magnet of this invention is excellent in the corrosion resistance of a magnet Plastic solid, even if the thickness of a tunic is thinner than the tunic of the conventional bond magnet, equivalent corrosion resistance is acquired. In the magnet for HDD, or the magnet for motors, there is a request of a miniaturization of close dimensional accuracy or a magnet in recent years, and, as for the thickness of the viewpoint of a cost cut to a plating tunic, 5 micrometers - 30 micrometers are preferably desirable 1 micrometer - 50 micrometers. When using the bond magnet of this invention for a motor, it becomes possible to raise the motor characteristic because the thickness of the portion which faces the gap of a rotor and a stator shall be 25 micrometers or less.

[0186]In order to fill the various purposes, such as improvement in sliding nature, in a plating tunic, organic matter particles, such as Teflon (registered trademark), and inorganic substance particles, such as titanium oxide, may be distributed.

[0187]A monolayer may be sufficient as the tunic to form and a multilayer may be sufficient as it. It may laminate with a nonelectrolytic plating tunic.

[0188]Although the plating conditions for forming the electrolysis plating tunic in the manufacturing method of the bond magnet by this invention are suitably set up by each plating bath, If the pH of plating liquid is low, while the adverse effect to the above-mentioned tunic adhesion and treating solution accompanying elution of a rare earth element will become high, similarly there is a possibility that a pinhole may occur in a plating tunic, with elution of a rare earth element. although it is possible to make the plating bath of comparatively low pH apply since the Plastic solid of the bond magnet of this invention has comparatively little elution of the rare earth which flows out into plating liquid -- the pH of plating liquid -- 3-13 -- 5-12 are desirably desirable.

[0189]If there is a possibility of having an adverse effect by elution of the rare earth element mentioned above when the pH of plating liquid was lower than three and pH exceeds 13, It is because there is a possibility of film formation being checked when hydroxide deposits on the surface of a magnet Plastic solid, or causing degradation of resin of a bond magnet Plastic solid with plating liquid.

[0190]Although the bath temperature at the time of plating film formation is suitably set up with the plating bath and jig to be used, it is usually 5 ** - 95 **

[0191]Since magnet powder will corrode easily if a chloride ion exists superfluously in plating liquid, as for the chloride-ion concentration in plating liquid, suppressing to 30 g/L or less is desirable, and suppressing to 20 g/L or less is more desirable.

[0192]As for the metallic component in plating liquid, in order to inhibit the metallic component in plating liquid, the rare earth element in a magnet Plastic solid, and a substitution reaction with Fe as much as possible in **** wash baths, such as Cu plating, it is desirable to make it exist with gestalten, such as a complexing compound and chelate compound.

[0193]Although what is necessary is just to choose various barrels, racks, etc. of a mode suitably as a plating device to adopt according to the shape of a bond magnet, when a rack jig is adopted, it is desirable to use a bond magnet and a device with a point of contact of the polar zone movable during plating (for example, refer to application for patent No. 297044 [2000 to]).

[0194]When forming a plating tunic, current density is suitably set up with the plating bath and jig to be used, but. By setting up current density so that deposit efficiency (quantity of electricity / injection quantity of electricity used for the tunic deposit reaction) may be not less than 85%, it becomes possible it not only to excel in productive efficiency, but to control generating of hydrogen gas leading

to the defect of a tunic. The pulse plating method etc. may be adopted if needed.

[0195]In electrolysis plating, a dog bone occurs by concentration of the current density to a corner, and it may incorporate difficult as a result to parts. In order to prevent this, it is desirable to remove a magnetic corner by barrel finishing etc. if needed.

[0196]As mentioned above, a magnet Plastic solid with few openings (a hole part or a hole) can be formed by using the magnet powder containing Ti content nano composite magnetic powder, but in order to prevent troubles, such as the plating liquid remainder, thoroughly, it is desirable to perform various sealing.

[0197]The following is raised if it is considered as the sealing method.

[0198]Resin impregnation: Seal the opening of a bond magnet by glass or resin by immersing a bond magnet Plastic solid in inorganic substances, resin (particles etc. may be contained), etc., such as glass, and carrying out decompression impregnation treatment (for example, refer to JP,7-201620,A).

[0199]Sealing by a minerals fine-particle-formation substance: Make the opening of a bond magnet Plastic solid carry out press fit adherence of the minerals particles generated from a minerals fine-particle-formation substance a bond magnet Plastic solid and by supplying kinetic energy to a minerals fine-particle-formation substance. If an infinite form metal piece is used as a minerals fine-particle-formation substance, the below-mentioned electric conduction processing will also be simultaneously possible, and the infinite form metal piece of less than 80 soft metal will be especially used for Vickers hardness, such as Sn and Zn, suitably (for example, refer to JP,2001-11504,A).

Sealing (dry processing, wet process): and dry processing by the embedding of particles (carbon black, metal particles, etc.): Make the opening of a bond magnet Plastic solid carry out press fit adherence of the particles by supplying kinetic energy to a bond magnet Plastic solid and particles (for example, JP,11-3811,A).

[0200]- Wet process : seal the opening of a bond magnet Plastic solid with particles, particle dispersion resin, etc. by carrying out being decompression impregnated of the solution and resin which distributed particles to a bond magnet Plastic solid, and flying a solution after that, or stiffening resin.

[0201]In the resin part of a bond magnet molded body surface, in order to form the tunic which was more excellent in adhesion since an electrolysis plating reaction did not occur, it is desirable to perform various electric conduction-ized processings before electrolysis plating.

[0202]The methods of electric conduction-ized processing include the embedding (dry processing, wet process) of the electric conduction particles (carbon black, metal particles, etc.) shown in the following other than nonelectrolytic plating and substitution plating, for example.

[0203]- Dry processing -> it is kinetic energy (for example) to a bond magnet Plastic solid, a metal fine-particle-formation substance, or metal particles. [, and/or and] Press fit using compressed air, etc. are given in dry type, and the tunic of metal particles is formed in a bond magnet molded body surface by contacting metal particles to a bond magnet molded body surface (for example, refer to JP,2001-6909,A and JP,11-3811,A).

[0204]- Wet process -> form in a bond magnet Plastic solid the tunic of electric conduction particles (or resin etc. which distributed electric conduction particles) by applying or decompression impregnating a solution or resin, a coupling agent, etc. which distributed particles to a bond magnet molded body surface, and flying a solution after that. This method has the advantage that sealing can also be done simultaneously.

[0205]what is called BP (barrel painting) -- adopting law -- **** -- it is good. In this method, the tunic of electric conduction particles is formed in a bond magnet molded body surface by giving kinetic energy to the resin of a bond magnet Plastic solid and film formation which has not been selectively hardened in an initial stage at least or inorganic substance adhering, and a conductive particle (refer to JP,5-302176,A). This method also has the advantage that sealing can also be done simultaneously.

[0206]Next, the feature of each electrolysis plating tunic is explained.

[0207]Since especially the magnet in which nickel plating tunic was formed is excellent in corrosion resistance and intensity, it is the best for the ring type magnets for motors etc. Since the magnet which was extremely excellent in surface cleanliness by optimization of plating conditions including a brightening agent can

be obtained, it is used suitably for the parts for HDD, etc. By rationalizing a plating bath composition, strike plating is attained and the tunic which was extremely excellent in adhesion with a bond magnet can be formed.

[0208]nickel plating tunic is formed as follows, for example.

[0209]As a plating bath, publicly known baths, such as a Watts bath, a stearic acid bath, and all the sulfate baths, can be used. Brightening agents, such as a sulfonamide, saccharin, and a butynediol, can be used if needed. In using for the parts for HDD especially, in order to raise surface cleaning nature, it is desirable to use a brightening agent.

[0210]Although a monolayer may be sufficient as a tunic, higher corrosion resistance can be acquired by advancing preferentially corrosion of the upper layer which controlled the corrosion potential of each nickel plating layer by considering it as a composite plating, and was controlled by it by more **** potential by control of S content in a tunic, etc., and delaying attainment of the corrosion of a magnet base. It is useful also as a ground of high corrosion resistant plating, such as Cr plating.

[0211]By controlling the amount of S of a top layer tunic, the surface potential of the magnet in corrosion ion content solutions, such as Cu ions and Cl ions, can be controlled, and an usable magnet is obtained also with high corrosive environment, such as underwater. Oxidation of the surface at the time of neglect can be controlled, and when incorporating adhesion reliability and parts as a result, the solder wettability at the time of a reflow at the time of using solder, etc. can be stabilized.

[0212]Since especially the magnet in which Cu plating tunic was formed is excellent in corrosion resistance and intensity, it is the best for the ring type magnets for motors etc. Since it excels in thermal conductivity, Cu plating tunic is used suitably for the magnet used for the parts on which soldering etc. are especially performed at the time of inclusion.

[0213]Since Cu plating tunic is excellent in surroundings nature with plating, it is suitable for the irregular magnet (attached surroundings nature). Since especially the magnet obtained by being hard to produce a dog bone in a light-gage ring like magnet or a thin meat-like magnet can perform inclusion on parts easily, it is preferred also as ground plating of various plating. This can make small the amount of chamfering of the edge of the corner carried out since a dog bone is not produced, and makes it possible to control the fall of the magnetic properties accompanying chamfering of the edge.

[0214]Furthermore, if an opening applies to few (small) bond magnet Plastic solids by attaching Cu plating tunic as precise film formation is possible and it not only excels in the surroundings, but is ****, Even if it does not establish a sealing process separately, it is possible to plug up a hole only with performing Cu plating, and a magnet with few above-mentioned problems of the plating liquid remainder is obtained by forming Cu plating tunic in the 1st layer.

[0215]If it is going to carry out Cu plating to the conventional rare earth system bond magnet Plastic solid directly, Since the potential is **, before an electrolysis plating tunic is formed, Cu The Cu ions in plating liquid, A coarse substitution plating tunic tends to be made by the substitution reaction of Nd in a magnet, and although the control is difficult, since there is comparatively little rare earth content of **** potential, the bond magnet Plastic solid of this invention can be performed comparatively directly easily [Cu plating] depending on a plating bath as above-mentioned.

[0216]Cu plating tunic is formed as follows, for example.

[0217]Although a bath with publicly known cyanidation bath, pyrophoric acid bath, EDTA bath, dim-ized bath, etc. can be used as a plating bath, alkaline plating baths, such as a cyanidation bath from a viewpoint of the prevention from elution to the plating liquid of the rare earth element in a magnet, a pyrophoric acid bath, and an EDTA bath, are desirable. Brightening agents, such as selenious acid and a potassium rhodanide, can be used if needed.

[0218]The magnet in which Zn plating tunic was formed is excellent in corrosion resistance, and its production cost is low.

[0219]Zn plating tunic is formed as follows, for example.

[0220]As a plating bath, a bath with publicly known zincate bath, pyrophoric acid bath, sulfate bath, dim-ized bath, cyanidation bath, etc. can be used. Since electric Zn plating tunic tends to generate white rust, it is desirable to perform

post-processing, such as below-mentioned chromate treatment, zinc phosphate processing, etc., in the upper layer.

[0221]By forming Cr plating tunic, the magnet which has the extremely outstanding corrosion resistance, such as salt water resistance, can be obtained. Since it excels in corrosion resistance and intensity, the obtained magnet is used suitably for the light-gage ring type magnets for motors etc. Tunic hardness is hard, parts cannot damage a bond magnet easily due to inclusion work, and handling becomes easy.

[0222]Cr plating tunic is formed as follows, for example.

[0223]Although publicly known baths, such as the Sargent bath, a fluoride content bath, and a black plating bath, can be used as a plating bath, it is desirable to adopt the plating bath which makes trivalent Cr ions a subject in consideration of the influence of the environment on a plating process.

[0224]As for the thickness of Cr plating layer, since Cr plating has high stress of a tunic, 5 micrometers or less are desirable. Electrocrystallization efficiency is bad, and since a lot of hydrogen at the time of electrocrystallization is generated and magnet powder may carry out occlusion of the hydrogen, it is desirable to form nickel plating layer etc. as a foundation layer of Cr plating.

[0225]By forming Sn plating tunic, the magnet which has the extremely outstanding corrosion resistance, such as oil resistance, can be obtained. A tunic is excellent in sliding nature and the inclusion work to parts becomes easy.

[0226]Sn plating tunic is formed as follows, for example.

[0227]Although a bath with publicly known sulfate bath, close resemblance or a bath, hydroxo complex salt bath, etc. can be used as a plating bath, when it gives priority to plating productivity, it is desirable to adopt the acidic bath which makes divalent Sn ion a subject. In order to obtain an on the other hand more precise tunic, it is desirable to adopt the alkaline bath which makes tetravalent Sn ion a subject.

[0228]In order to smooth the plating tunic surface, the technique of supplying various brightening agents to a plating bath, plating them, or heating the obtained plating tunic more than the melting point, and remelting it is employable.

[0229]Sn plating tunic is soft, and since magnetic corrosion resistance etc. may be affected by the ability to delete a tunic when building a magnet into parts in Sn plating tunic monolayer, it is desirable to form hard plating layers, such as nickel plating layer, as a foundation layer of Sn plating.

[0230]On the other hand, although metal nonelectrolytic plating (autocatalysis plating, substitution plating) tunics, such as Cu, nickel, Co, Au, Ag, Pd, Sn, Zn, and those alloys, are raised as a nonelectrolytic plating tunic, Cu, nickel, and those alloys (for example, a nickel-P alloy and a nickel-B alloy) are desirable from viewpoints of performance, cost, etc. required of a bond magnet.

[0231]Since nonelectrolytic plating is forming chemical reactions, such as a substitution deposit reaction, as driving force, it can obtain the magnet which was extremely excellent in the uniform membrane formation nature of a tunic, and was excellent in dimensional accuracy. For this reason, produce with electrolysis plating by adopting the nonelectrolytic plating tunic of this invention. The thing to the inner periphery of various problems resulting from the current density distribution to a processed material, for example, the magnet of cylindrical shape, for which it attaches and problems, such as a surroundings disposition top and superfluous thick-film-izing (dock bone) to an end (edge part), are avoided becomes possible.

[0232]As for thickness, in order to acquire the outstanding corrosion resistance, moreover 1 micrometers or more are desirable, as for the maximum of the viewpoint of a cleanup cost to thickness, 20 micrometers is desirable, and it is more desirable for the thickness of an electroless plating layer to be 10 micrometers or less according to concomitant use with electrolysis plating. As for the thickness of the electroless plating layer in the case of using it as an undercoat layer of electrolysis plating, 1-5 micrometers is desirable.

[0233]In order to fill the various purposes, such as improvement in sliding nature, in a plating tunic, organic matter particles, such as PTFE (Teflon), and inorganic substance particles, such as titanium oxide, may be distributed.

[0234]A monolayer may be sufficient as the tunic to form and a multilayer may be sufficient as it. It may laminate with an electrolysis plating tunic.

[0235]The autocatalysis plating bath (chemical plating bath) which uses a reducing

agent as a plating bath for forming a nonelectrolytic plating tunic in the surface of the bond magnet Plastic solid in this invention, and the substitution plating bath (immersion-plating bath) by Nd in magnet powder or a substitution reaction with Fe are employable.

[0236]Although the plating conditions for forming a plating tunic are suitably set up by each plating bath, If the pH of plating liquid is low, while the adverse effect to the above-mentioned tunic adhesion and treating solution accompanying elution of a rare earth element will become high, similarly there is a possibility that a pinhole may occur in a plating tunic, with elution of a rare earth element. although it is possible to make the plating bath of comparatively low pH apply since the bond magnet organizer in this invention has comparatively little elution of the rare earth which flows out into plating liquid -- the pH of plating liquid -- 3-13 -- 5-12 are desirably desirable.

[0237]It is because there is a possibility of film formation being checked when hydroxide deposits on the magnet surface, and causing degradation of resin of a bond magnet Plastic solid when there is a possibility of having an adverse effect by elution of the rare earth element which will be mentioned above if the pH of plating liquid is lower than three and pH exceeds 13.

[0238]Since magnet powder will corrode easily if a chloride ion exists superfluously in plating liquid, as for the chloride-ion concentration in plating liquid, suppressing to 30 g/L or less is desirable, and suppressing to 20 g/L or less is more desirable.

[0239]As for the metallic component in plating liquid, in order to inhibit the metallic component in plating liquid, the rare earth element in a magnet, and a substitution reaction with Fe as much as possible in the autocatalysis plating bath of **** metal, such as Cu plating, it is desirable to make it exist with gestalten, such as a complexing compound and chelate compound.

[0240]Although what is necessary is just to set up the bath temperature at the time of plating suitably according to each plating bath, they are usually 20 ** - 95 **.

[0241]Although what is necessary is just to choose various barrels, racks, etc. of a mode suitably as a plating device to adopt according to the shape of a bond magnet, when a rack jig is adopted, it is desirable to use a device with a point of contact of a bond magnet and a jig movable during plating.

[0242]As mentioned above, a magnet Plastic solid with few openings can be formed by using the magnet powder containing Ti content nano composite magnetic powder, but in order to prevent problems, such as the plating liquid remainder, thoroughly, it is desirable to perform various sealing which carried out point **.

[0243]As an ingredient of an autocatalysis plating bath, a metallic component, a reducing agent, a complexing agent, a buffer for pH, etc. are used.

[0244]When omission of magnetic powder arise during processing in an autocatalysis plating bath, in order for an autocatalyzed reaction to occur and to reduce a bath life as a result also on the omissive magnetic powder, it is desirable to remove the magnetic powder omissive using the filter etc. suitably.

[0245]There is a possibility that it will become a cause of a pinhole if the hydrogen generated although hydrogen occurred during processing in the autocatalysis plating bath sticks to the magnet surface as air bubbles, or magnet powder may carry out occlusion of the hydrogen further, and the characteristic may deteriorate. In order to control these problems, it is desirable to rock the jig at the time of carrying out plating processing, or to stir a plating bath, and to remove the generated hydrogen promptly from the magnet surface.

[0246]Since the nonelectrolytic plating tunic formed on a bond magnet can be grown up in autocatalysis plating so that the resin part of the bond magnet surface may be covered, can form without pretreatment of Pd catalyst grant etc. in a magnet entire surface, but. the case where the outstanding adhesion is given -- sensitizing -> -- AKUCHIBESHON method and catalyst -> -- it is more desirable to give the Pd catalyst used as a catalyst by publicly known methods, such as the accelator method, or to embed fine metallic powder on the resin surface by the same method as the electric conduction-ized processing before electrolysis plating. Pretreatment before such nonelectrolytic plating serves as indispensable conditions, when forming a plating tunic in the magnet Plastic solid by injection molding, extrusion molding, etc. in which a resin layer may be formed in the surface of a bond magnet Plastic solid.

[0247]In the magnet Plastic solid especially by injection molding and extrusion molding, in order to raise the adhesion of a plating tunic and a magnet Plastic

solid, the surface may be roughened with chemical etching, shot blasting, etc.
 [0248]To the bond magnet Plastic solid by this invention, it is possible by rationalizing the ingredient of plating liquid to form a substitution plating tunic.

[0249]In a substitution plating bath, in order to control the precipitate generation by hydrolysis of Nd eluted by the substitution reaction with the metallic component which carries out a substitution deposit, or Fe, it is desirable to contain complexing agents, such as tartaric acid and EDTA.

[0250]Next, the feature of each nonelectrolytic plating tunic is explained.

[0251]Since especially the magnet in which Cu plating tunic was formed is excellent in corrosion resistance and intensity, it is the best for the ring type magnets for motors etc. Since it excels in thermal conductivity, Cu plating tunic is used suitably for the magnet used for the parts on which soldering etc. are especially performed at the time of inclusion.

[0252]Cu plating is excellent in throwing power of electrolytic colouring, and the bond magnet of this invention is that with few (small) openings as above-mentioned, Even if it does not establish a sealing process like the after-mentioned separately, it is possible to plug up a hole only with performing Cu plating, and a magnet with few above-mentioned problems of the plating liquid remainder is obtained by forming Cu plating tunic in the 1st layer.

[0253]Cu plating tunic is formed as follows, for example.

[0254]As a plating bath, publicly known baths, such as a Rochell salt bath and an EDTA bath, are applicable. An above-mentioned sealing effect is highly used suitably from the neutral Cu substitution plating bath which uses copper sulfate, ethylenediaminetetraacetic acid, and sodium sulfite as the main ingredients not having hydrogen generating during film formation.

[0255]Since especially the magnet in which nickel plating tunic was formed is excellent in corrosion resistance and intensity, it is the best for the ring type magnets for motors etc. By rationalizing especially plating conditions, an amorphous tunic is obtained and the tunic which has the extremely outstanding corrosion resistance can be obtained. Since the magnet which was extremely excellent in surface cleanliness by optimization of plating conditions can be obtained, it is used suitably for the parts for HDD, etc.

[0256]nickel plating tunic is formed as follows, for example.

[0257]As autocatalysis type nickel plating, nickel-P plating which used hypophosphite etc. as a reducing agent, and nickel-B plating using hydrogenation boron sodium and dimethylamine borane as a reducing agent are employable.

[0258]in nickel-P plating, the tunic excellent in corrosion resistance or abrasion resistance can be obtained by boiling 7 - 15wt% and carrying out content of P in a tunic.

[0259]Although the bond magnet which has a plating tunic of this invention is applicable to various shape and the magnet Plastic solid of a forming process, in the bond magnet of compression molding with many holes, it demonstrates a high effect intrinsically.

[0260]Since the mechanical strength outstanding by the plating tunic is shown, it is adopted especially suitably for a light-gage magnet, a ring form magnet, especially a rare earth bonded magnet with a thickness of 1 mm or less. Since it has the outstanding surface cleaning nature and omission of magnet powder can be prevented, the rare earth bonded magnet which has nickel plating tunic on the re-surface is adopted especially suitably for magnetic recording part articles, such as HDD.

[0261]Hereafter, the example of this invention is shown.

[0262](Example 1) Production >Nd:8.9atom% of plating liquid immersion examination <Ti content nano composite magnet powder, B: After throwing in in crucible 12.6atom%, Ti:3.0atom%, C:1.4atom%, Nb:1.0atom%, and 5 kg of raw materials blended so that it might become the alloy composition of the remainder Fe, the molten metal was obtained by high-frequency induction heating in Ar atmosphere held to 50kPa.

[0263]The quenching alloy was produced from the molten metal obtained using the strip cast method. By tilting crucible, direct supply of the molten metal was carried out via the shot on the cooling roller made from the pure copper which rotates with the roll surface peripheral velocity of 14 m/second (250 mm in diameter), and, specifically, the molten metal was quenched. When supplying a molten metal to a roll, the speed of supply of the molten metal in that case was adjusted to a part for 1.3-kg/per sections by adjusting the tilt angle of crucible by being

on a shot and shunting a molten metal toward two sections.

[0264]As a result of measuring the thickness of 100 cast pieces by a micrometer about the obtained quenching alloy, the standard deviation sigma of the average thickness of the quenching alloy was 13 micrometers in 85 micrometers. After grinding the obtained quenching alloy to 850 micrometers or less, it heat-treated by throwing in powder using the hoop belt furnace which has a soaking zone about 500 mm in length with 20g the speed of supply for /the bottom of Ar style mind, and into the furnace part [for belt feed-rate/of 100 mm] held at 780 **, and magnetic powder was obtained.

[0265]As a result of analyzing the crystal structure of the obtained magnetic powder using powder X-ray diffractometry, it checked that this magnetic powder was Ti content nano composite magnetic powder which comprises a $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase, a Fe_{23}B_6 phase, and an $\alpha\text{-Fe}$ phase.

[0266]Subsequently, as the obtained magnetic powder was mentioned above, referring to drawing 7 and drawing 8, it ground using the pin disc mill and magnetic powder with particle size distribution as shown in Table 7 was obtained. Particle size distribution classified the powder 50g using the standard sieve of JIS8801, and calculated it from the powder mass of each particle size.

[0267]

[Table 7]

[0268]As a result of asking for the aspect ratio with a scanning electron microscope about 100 obtained magnetic powder particles, the aspect ratio was or more 0.3 1.0 or less particle altogether.

[0269]The compound was produced using commercial MQP-B powder (the product made by MQI, true density 7.6 g/cm³) as <production of compound> aforementioned Ti content nano composite magnet powder (true density 3 of 7.5g/cm³), and conventional quenching magnetic powder. After specifically mixing the epoxy resin (it dilutes with true density 1.2 g/cm³ and methyl ethyl ketone) of 2 mass % with each magnetic powder to the compound obtained, in Ar atmosphere, It kneaded evaporating methyl ethyl ketone and the compound for rare earth system bond magnets was obtained.

[0270]Using the compound <production of a bond magnet> Obtained, a compression-molding bond magnet with a diameter [of 10 mm] x height of 7 mm, After adjusting and producing compacting pressure so that each density of the magnet obtained may serve as 5.9 g/cm³, it produced by performing heat-treatment at 150 ** for 1 hour among Ar gas atmosphere. About the acquired bond magnet Plastic solid, vibration barrel polish was performed using the alumina polish stone.

[0271]Evaluation nickel sulfate and 6 hydrate of <evaluation> (1) substitution plating 240 g/L, nickel chloride and 6 hydrate 45 g/L, boric acid 30 g/L was dissolved in pure water and the bond magnet was immersed in the plating liquid of 50 ** of bath temperature set to pH=4.2 with nickel carbonate for 30 seconds. Some discoloration according [the bond magnet Plastic solid using MQP-B] to substitution plating was seen to the magnet Plastic solid using Ti content nano composite magnetic powder having been almost changeless. After being immersed in this plating liquid for 1 hour, the nickel amount which deposited with substitution plating was calculated from the fluorescence-X-rays intensity of nickel (nickel) about the magnet Plastic solid. A result is shown in Table 8. Fluorescence-X-rays intensity measurement was performed by the fluorescence-X-rays thickness gage (SFT-7100, the SEIKO instrument company make). Specifically, using tungsten as a target of X line source under 45-kV accelerating voltage, The collimator with a diameter of 15 mm was used and it asked for the fluorescence-X-rays intensity at the time of glaring for 15 seconds (value which lengthened the measured value (average of n= 3) of the sample without immersion from the measured value (average of n= 3) of the sample after 1-hour immersion).

(2) After throwing into plating liquid 50mL of the evaluation experiment A of elution, and the conditions by immersion Ti content nano composite magnetic powder and three bond magnet Plastic solids which used MQP-B, respectively and neglecting it for 1 hour, the bond magnet was taken out and it was considered as the plating liquid sample for evaluation.

[0272]The result of having evaluated Nd concentration in said plating liquid sample using ICP emission spectrochemical analysis is shown according to Table 8.

[0273]

[Table 8]

[0274]Since substitution plating at the time of plating liquid immersion does not produce the Plastic solid using Ti content nano composite magnetic powder used for this invention from the result of an exam as easily as the Plastic solid which used the conventional quenching magnet powder, the plating tunic which is excellent in adhesion can be formed easily. Since elution of Nd is controlled rather than the conventional quenching magnet powder, it becomes possible to lengthen the life of plating liquid more.

[0275](Example 2) By the same method as plating examination **** and Example 1, compression molding of Ti content nano composite magnetic powder and the compound produced to each MQP-B was carried out by the pressure of 980MPa, and the Plastic solid which has shape with an outer diameter [of 22 mm] x20-mm x height of 3 mm was acquired. [in inside diameter] This Plastic solid was hardened at 150 ** in the atmosphere for 1 hour, and the bond magnet Plastic solid was acquired.

[0276]Next, the covering layer of Cu fines was formed in the bond magnet surface using the indicating [at JP,2001-006909,A]-to each bond magnet Plastic solid method. A concrete formation method is shown below.

[0277]10 kg of quality of single cylindrical Cu fines output (what cut the wire) ten bond magnet Plastic solids, 1 mm in diameters, and 1 mm in length was supplied to the processing chamber of the vibration barrel device of the capacity 3.5L, and it processed in dry type on with the pitch of 70 Hz, and a vibration amplitude of 3 mm conditions for 3 hours.

[0278]Then, after washing ten obtained bond magnets, it could scratch, and by the plating method, the nickel-plating tunic was formed and the bond magnet of the example (Ti content nano composite magnetic powder use) and the comparative example (MQP-B use) was obtained. As a plating bath, it is nickel sulfate and 6 hydrate. 240 g/L, nickel chloride and 6 hydrate 45 g/L, boric acid 30 g/L was dissolved in pure water, it is 50 ** of bath temperature, and current density 1.5A/dm² about the plating liquid adjusted to pH=4.2 with nickel carbonate, and electrolysis plating was performed for 120 minutes.

[0279]As a result of measuring the thickness of the obtained plating tunic by a fluorescence-X-rays thickness gage (SFT-7100, product made from the SEIKO instrument) (average of n= 3), the plating tunic of the bond magnet of an example of the 17.7-micrometer and outer diameter side was [inside diameter side] 19.8 micrometers. As a result of measuring the thickness of the plating tunic of the bond magnet of a comparative example in a similar way, the 18.1-micrometer and outer diameter side was [inside diameter side] 20.6 micrometers.

[0280]As a result of doing the examination which neglects the bond magnet of an example and a comparative example to 90% of 80 ** relative humidity, blistering produced the bond magnet of the comparative example on three plating tunics among ten pieces 100 hours afterward to 100 hours after having been [the bond magnet of the example] changeless in all ten samples.

[0281]The electron beam probe microphone analyzer (EPMA) analyzed the magnet section of the blistering portion of the bond magnet of the comparative example after an examination. As a result, Nd, nickel, S, and Cl were detected from under the blistering portion. The corrosion of magnetic powder was observed with the blistering portion down side.

[0282]As for the bond magnet of a comparative example, plating liquid advances into the cavity part of a bond magnet Plastic solid from the above thing, It turned out that it is because the magnet corroded when after plating film formation remained under a tunic, and blistering of the tunic arose easily with the corrosion product since the adhesion of the tunic was not enough.

[0283]On the other hand, although the leaving times of 90% of 80 ** relative humidity were extended about the bond magnet of the example till 300 hours, the appearance abnormality was not accepted but adhesion was also excellent. From this result, the bond magnet of this example controls substitution plating at the time of being immersed in plating liquid by using Ti nano composite magnetic powder, As a result of decreasing the opening of a Plastic solid in addition to having formed the tunic excellent in adhesion, it turned out that penetration of the plating liquid at the time of plating processing and survival are controlled, and the outstanding corrosion resistance can be demonstrated.

[0284]

[Effect of the Invention]According to this invention, a rare earth system bond magnet which has outstanding magnetic properties and was excellent in demand characteristics, such as corrosion resistance, and a manufacturing method for the same are provided.

[0285]Even if the bond magnet of this invention forms a plating tunic thinner than before, it can acquire an adhesive property with the corrosion resistance the former and more than equivalent, surface cleaning nature, mechanical strength, dimensional accuracy, and adhesives. The cost of a bond magnet can also be reduced. Since the magnetic gap in a magnetic circuit can be made small by making a plating tunic thin, the utilization efficiency of magnetic energy can be improved.

[0286]According to the manufacturing method of the bond magnet of this invention, in addition to the above-mentioned effect, effects, like the life of plating liquid can be lengthened are acquired, and the manufacturing cost of a bond magnet can be reduced.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows the relation between maximum magnetic energy product (BH) max of the Nd-Fe-B nano composite magnet with which Ti is not added, and boron concentration. A white bar shows the data of the sample containing Nd of 10-14 atom % among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing Nd of 8-10 atom %.

[Drawing 2]It is a graph which shows the relation between maximum magnetic energy product (BH) max of the Nd-Fe-B nano composite magnet with which Ti was added, and boron concentration. A white bar shows the data of the sample containing Nd of 10-14 atom % among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing Nd of 8-10 atom %.

[Drawing 3]It is a mimetic diagram showing the R₂Fe₁₄B type compound phase and (Fe, Ti)-B phase in a magnet by this invention.

[Drawing 4]When Ti is added, it is a figure showing typically change of the fine texture in the crystallization process of the rapid solidification alloy at the time of replacing with Ti and adding Nb etc.

[Drawing 5](a) is a sectional view showing the example of an entire configuration of the device used for the method of manufacturing the quenching alloy for the iron group rare earth alloy magnet by this invention, and (b) is an enlarged drawing of a portion with which rapid solidification is performed.

[Drawing 6](a) is a perspective view showing typically the alloy before grinding, and the powder particle after grinding about this invention, and (b) is a perspective view showing typically the alloy before grinding, and the powder particle after grinding about conventional technology.

[Drawing 7]It is a figure showing the composition of the pin mill device used by the embodiment of this invention.

[Drawing 8]It is a figure showing the pin out of the pin mill device shown in drawing 7.

[Drawing 9]It is a graph which shows the heating mass rate of increase of Ti content nano composite magnetic powder used for the bond magnet of this invention, and the conventional quenching magnet powder.

[Drawing 10]It is a graph which shows the density of the bond magnet Plastic solid formed using Ti content nano composite magnetic powder in which particle size

distribution differs.

[Description of Notations]

1b, 2b, 8b, and 9b controlled atmosphere feed hopper

1a, 2a, 8a, and 9a gas exhaust port

1 Dissolution room

2 Quenching room

3 Fusion furnace

4 Hot-water-storing container

5 Tapping nozzle

6 Funnel

7 Rotary cooling roll

21 Molten metal

22 Alloy

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Drawing 2]

[Drawing 3]

[Drawing 4]

[Drawing 7]

[Drawing 9]

[Drawing 5]

[Drawing 6]

[Drawing 8]

[Drawing 10]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-158008
(P2003-158008A)

(43)公開日 平成15年5月30日(2003.5.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース ⁺ (参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	A 4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Y 5 E 0 4 0
		3/00	C
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 27 頁)			

(21)出願番号 特願2001-355746(P2001-355746)

(22)出願日 平成13年11月21日(2001.11.21)

(71)出願人 000183417
住友特殊金属株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(72)発明者 西内 武司
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(72)発明者 金清 裕和
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(74)代理人 100101683
弁理士 奥田 誠司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類系ボンド磁石およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 優れた磁気特性を有し、且つ、耐食性などの要求特性に優れた希土類系ボンド磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられためっき被膜とを有し、前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$) で現される組成を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられためっき被膜とを有し、

前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$)で現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を有する、Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を含む、希土類系ボンド磁石。

【請求項2】 前記希土類合金粉末は、粒径が53μm以下の前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を10質量%以上含む、請求項1に記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項3】 前記希土類合金粉末は、粒径が38μm以下の前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を8質量%以上含む、請求項1または2に記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項4】 前記希土類合金粉末は、アスペクト比が0.3以上1.0以下の範囲内にある粉末粒子を70質量%含む、請求項1から3のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項5】 前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子は、60μm以上300μm以下の平均厚さの急冷合金を粉砕することによって得られたものである請求項1から4のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項6】 前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子は、ストリップキャスト法を用いて作製された急冷合金を粉砕することによって得られたものである請求項1から5のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項7】 前記磁石成形体は、圧縮成形法を用いて成形されたものである、請求項1から6のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項8】 前記めっき被膜の膜厚は5μm以上30μm以下である請求項1から7のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項9】 リング形状を有する請求項1から8のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石を備えるモータ。

【請求項11】 組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$)で現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を有するTi含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を含む希土類合金粉末と、結合剤とを含む、ボンド磁石成形体を形成する工程と、前記ボンド磁石成形体の表面にめっき被膜を形成する工程と、を包含する、希土類系ボンド磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボンド磁石およびその製造方法に関し、特に、磁石成形体の表面にめっき被膜が形成された希土類系ボンド磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、ボンド磁石は、各種モータ、アクチュエータ、スピーカ、メータ、フォーカスコンバージェンスリング等の電気機器に用いられている。ボンド磁石とは、磁石用合金粉末(磁石粉末)と結合剤(樹脂や低融点金属)を混合し、成形固化することによって製造された磁石である。

【0003】従来、ボンド磁石用の磁石粉末として、Magnequench International社(以下、「MQI社」と略する。)から販売されているFe-R-B系磁石粉末、いわゆるMQ粉が広く用いられている。MQ粉は、一般に、 $Fe_{100-a-b}B_aR_b$ (Feは鉄、Bは硼素、Rは、Pr、Nd、Dy、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素)の組成式で表され、この組成式中のaおよびbが、1原子% $\leq a \leq 6$ 原子%、および10原子% $\leq b \leq 25$ 原子%の関係を満足しており、Rの含有率bが高い希土類合金粉末である。

【0004】MQ粉に代表される従来のボンド磁石用の合金粉末は、溶融した原料合金(すなわち「合金溶湯」)を急冷凝固させることによって作製される。この液体急冷法(メルトクエンチング(melt-quenching)法)として、単ロール法(典型的にはメルトスピニング(melt-spinning)法)が用いられることが多い。単ロール法は、合金溶湯を回転する冷却ロールに接触させることによって冷却し凝固させる方法である。この方法による場合、急冷合金の形状は冷却ロールの表面周速度方

向に沿って薄帯(リボン)状に伸びたものとなる。このようにして作製した急冷合金薄帯は、熱処理された後、例えば平均粒径が $300\mu\text{m}$ 以下(典型的には約 $150\mu\text{m}$)になるように粉碎され、永久磁石用の希土類合金粉末となる。以下では、液体急冷法で作製された上述の希土類合金粉末を単に「従来の急冷磁石粉末」と称することとし、後述のナノコンポジット磁石粉末を含まないものとする。

【0005】従来の急冷磁石粉末と樹脂(ここでは、ゴムまたはエラストマを含むものとする。)とを混合し、ボンド磁石用コンパウンド(以下、単に「コンパウンド」と呼ぶ。)が調製される。このコンパウンドには、潤滑剤やカップリング剤などの添加剤が混合されることもある。

【0006】このコンパウンドを、例えば圧縮成形、押出し成形や射出成形によって所望形状に成形し、永久磁石の成形体(「永久磁石体」とも言う。)としてのボンド磁石が得られる。

【0007】ボンド磁石には磁気特性の他に様々な特性が要求される。しかしボンド磁石成形体をそのまま使用した場合には、必要とされる特性を満たさない。

【0008】例えば、結合剤として樹脂を用いた磁石成形体は、本質的に機械強度が弱く、特にモータ等に使用される圧縮成形されたリング型磁石などの薄肉状の成形体は、割れや欠けを生じ易い。従って、ボンド磁石成形体をそのまま用いると、モータ組み込み時に磁石成形体の破壊などの問題が発生する。

【0009】また、ボンド磁石成形体をそのまま使用すると、ボンド磁石成形体の表面から脱落した磁石粒子が、組み込んだ部品内に飛散し、モータ動作に影響を与えるなど、種々の問題を引き起こす。特に、コンピューターなどに使用されるハードディスクドライブ装置(HDD)用の部品(スピンドルモータなど)にボンド磁石成形体をそのまま使用すると、磁石成形体の表面から脱落した磁石粒子が磁気的に記録された情報を破壊するなどの致命的な問題を招くことがある。

【0010】また、磁石を接着することによって部品に組み込む場合に、成形体をそのまま用いると、ボンド磁石成形体の樹脂部分(結合剤部分)と磁石粉末部分との両方に対して十分な接着強度を得ることが難しく、使用可能な接着剤の種類が限られてしまうことがある。

【0011】上述の問題の発生を防ぐために、特に、圧縮成形や押出し成形によって作製された結合剤の含有率が少ないボンド磁石は、磁石成形体の表面をめっき被膜で被覆することが提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、MQ粉に代表される従来の急冷磁石粉末は、優れた磁気特性を有しているものの、希土類元素の含有率が高いため、耐食性が低いという問題がある。

【0013】また、めっき被膜の形成過程で、比較的多くの希土類元素がめっき液中に溶出し、めっき被膜の形成が阻害されたり、置換めっきが生じたり、一旦溶出した希土類元素が再びめっき被膜中に取り込まれたりして、形成されためっき被膜の密着性や耐食性が得られないことがある。また、このめっき液中に溶出した希土類元素がめっき液中に蓄積すると、良好な被膜が得られなくなるため、めっき液の更新が必要となったり、無電解めっきプロセスにおいてはめっき液の分解が起こったりする。

【0014】また、希土類元素は酸化されやすいため、従来の急冷磁石粉末は希土類元素の酸化によって磁気特性が劣化しやすいという問題がある。

【0015】さらに、従来の急冷磁石粉末は、急冷過程において比較的高い急冷速度を必要とするので、高いロール表面周速度(例えば $15\text{m}/\text{秒}$ 以上)で急冷された薄い急冷合金薄体(厚さ $50\mu\text{m}$ 以下、典型的には約 $20\mu\text{m}$ ～約 $40\mu\text{m}$)を粉碎することによって作製される結果、粒子の形状が扁平であり、その粉末粒子のアスペクト比の大部分は0.3未満である。このように扁平な形状を有している磁石粉末は、コンパウンドの作製過程や成形過程で、粒子が破壊され、新たな表面が露出されるので、耐食性の低下や表面の酸化による磁気特性の低下が起こることもある。なお、本明細書において、アスペクト比は、粒子の(短軸方向サイズ/長軸方向サイズ)を指す。

【0016】また、ボンド磁石の磁気特性を向上するために、磁石粉末の充填率を高くしようとしても、扁平な形状を有している磁石粉末の充填率を高くすることが困難である。

【0017】さらに、扁平な形状を有している磁石粉末を用いると、圧縮成形における圧力解放時に成形体の密度が減少する、いわゆるスプリングバック現象が起こり、その結果、成形体に空隙が形成されやすい。磁石成形体の表面に空隙が形成されると、めっき被膜の形成を阻害したり、めっき被膜にピンホールが形成されやすい。また、空隙内にめっき液などが進入し残存すると、磁石粉末の腐食が起こる。従来の急冷磁石粉末は、希土類元素(R)を多く含むので、腐食生成物としてRの水酸化物などを生成する。特にこのRの水酸化物の生成は、磁石の磁気特性を低下させるだけでなく、生成時に大きな体積膨張を伴い、且つ、腐食反応が広い範囲に亘って容易に進行する。めっき被膜の下で腐食が起こると、腐食生成物によってめっき被膜のフクレという致命的な欠陥を生じてしまう。

【0018】これらの観点から、MQ粉に代表される従来の扁平状の粉末を用いたボンド磁石にめっき被膜を形成し、十分な耐食性を有するボンド磁石を得るためには、より複雑な処理(例えば空隙を予め埋める(封孔処理))を要することになる。さらに、十分な耐食性を得

るために、厚膜を形成すると、磁石の有効体積が減少したりモータ等の磁気回路における磁氣的なギャップが広くなり、磁気エネルギーの利用効率の低下を招くことがある。

【0019】一方、近年、ボンド磁石に用いられる磁石粉末として、比較的成本が安いという利点から、鉄基希土類合金（特にFe-R-B系）のナノコンポジット磁石（「交換スプリング磁石」と言われることもある。）粉末が用いられつつある。Fe-R-B系のナノコンポジット磁石は、例えばFe₃BやFe₂₃B₆等の軟磁性相である鉄基硼化物の微結晶と硬磁性相であるR₂Fe₁₄B相の微結晶とが同一金属組織内において均一に分布し、両者が交換相互作用によって磁氣的に結合した鉄基合金永久磁石である（例えば、本願出願人による特願平11-362103号および特願2000-371788号参照）。しかしながら、従来のFe-R-B系のナノコンポジット磁石粉末は、希土類元素の含有率が比較的低く、典型的には硬磁性相の体積比率が30%以下である。そのために磁気特性（例えば保磁力H_{cj}）が従来の急冷磁石粉末（MQ粉など）に比べ低いので、十分な磁気特性を有するボンド磁石が得られないという問題があり、例えばHDDのモータ等に適用することができなかった。

【0020】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は優れた磁気特性を有し、且つ、耐食性などの要求特性に優れた希土類系ボンド磁石およびその製造方法を提供するものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明による希土類系ボンド磁石は、希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられためっき被膜とを有し、前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ ）で現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を有する、Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を含むことを特徴とする。

【0022】前記希土類合金粉末は、粒径が53μm以下の前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を10質量%以上含むことが好ましい。

【0023】前記希土類合金粉末は、粒径が38μm以下の前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を8質量%以上含むことが好ましい。

【0024】前記希土類合金粉末は、アスペクト比が0.3以上1.0以下の範囲内にある粉末粒子を70質量%含むことが好ましい。

【0025】前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子は、60μm以上300μm以下の平均厚さの急冷合金を粉砕することによって得られたものであることが好ましい。

【0026】前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子は、ストリップキャスト法を用いて作製された急冷合金を粉砕することによって得られたものであることが好ましい。

【0027】前記磁石成形体は、圧縮成形法を用いて成形されたものであることが好ましい。

【0028】前記めっき被膜の膜厚は5μm以上30μm以下であることが好ましい。

【0029】リング形状を有する希土類系ボンド磁石として好適に用いられる。

【0030】本発明の希土類系ボンド磁石はモータに好適に用いられる。

【0031】本発明による希土類系ボンド磁石の製造方法は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ ）で現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を有するTi含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を含む希土類合金粉末と、結合剤とを含む、ボンド磁石成形体を形成する工程と、前記ボンド磁石成形体の表面にめっき被膜を形成する工程とを包含することを特徴とする。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明によるボンド磁石は、希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、磁石成形体の表面に設けられためっき被膜とを有し、希土類合金粉末（以下、「磁粉」と略す。）が、Ti含有ナノコンポジット磁石粉末（以下、「Ti含有ナノコンポジット磁粉」と略す。）を含んでいる。

【0033】本発明のボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_x$

$R_y M_z$ (TはC oおよびN iからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはL aおよびC eを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはT i、Z r、およびH fからなる群から選択された金属元素であって、T iを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$)で表現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が 10 nm 以上 200 nm 以下、軟磁性相の平均結晶粒径が 1 nm 以上 100 nm 以下の範囲内にある組織を有している。T i含有ナノコンポジット磁粉は、上記組成式における組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $10 < x < 17$ 原子%、 $7 \leq y \leq 9.3$ 原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$ 原子%を満足することが好ましく、 $8 \leq y \leq 9.0$ を満足することがさらに好ましい。なお、 $15 < x \leq 20$ 原子%のときには、 $3.0 < z < 12$ 原子%を満足することが好ましい。

【0034】T i含有ナノコンポジット磁粉は、上述のような組成および組織を有しているので、硬磁性相と軟磁性相とが磁気的な交換相互作用によって結合しており、希土類元素の含有率が比較的低いにも拘わらず、従来の急冷磁石粉末と同等またはそれ以上の優れた磁気特性を有し、さらには Fe_3B 相を主相とする従来のナノコンポジット磁石粉末よりも、優れた磁気特性を有する(特に保磁力 H_{cJ} が高い)。具体的には、本発明のボンド磁石に用いられるT i含有ナノコンポジット磁粉は、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$: 70 kJ/m^3 以上、保磁力 H_{cJ} : 700 kA/m 以上、残留磁束密度 B_r : 0.7 T 以上を実現でき、さらには、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$: 90 kJ/m^3 以上、保磁力 H_{cJ} : 800 kA/m 以上、残留磁束密度 B_r : 0.8 T 以上を実現できる(例えば、下記の表3参照)。

【0035】このように、T i含有ナノコンポジット磁粉は従来の急冷磁石粉末と同等以上の磁気特性を有しているので、従来の急冷磁石粉末(例えばMQ粉)の代わりにT i含有ナノコンポジット磁粉を含むボンド磁石は、従来のコンパウンドと同等以上の磁気特性を発揮し得る。勿論、T i含有ナノコンポジット磁粉のみを磁粉として含むコンパウンドとして良いし、従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉と混合して用いても良い。

【0036】本発明のボンド磁石に用いられるT i含有ナノコンポジット磁粉の希土類元素の含有量が比較的小ないため、得られるボンド磁石成形体の耐食性が本質的に優れる。また、従来の急冷磁石粉末は腐食生成物として希土類元素の水酸化物を生成するのに対し、T i含有ナノコンポジット磁粉の希土類含有量は比較的小ないの

で、腐食生成物として、希土類元素の水酸化物よりも、むしろFeの水酸化物またはFeの水和酸化物(いわゆる赤錆)を主に生成する。Feの水酸化物または水和酸化物は希土類元素の水酸化物よりも生成時の体積膨張が小さく、且つ、錆の進行が遅い。従って、本発明のボンド磁石においては、めっき液の残存など何らかの原因で、仮にめっき被膜の下で錆が発生しても、めっき被膜のフクレなどの問題の発生が抑制される。

【0037】さらに、T i含有ナノコンポジット磁粉は希土類元素の含有量が比較的小ないため、めっき液中への希土類元素の溶出量が少なく、その結果、めっき被膜の形成が阻害されたり密着性が低下するなどの問題の発生が抑制され、十分な耐食性を有するボンド磁石が得られる。さらに、ボンド磁石成形体から処理液中への希土類元素の溶出量が低減されるので、めっき液の劣化を抑制することができる。

【0038】上述したように、本発明によるT i含有ナノコンポジット磁粉を含むボンド磁石は、従来のボンド磁石と同等以上の磁気特性を有するだけでなく、耐食性に優れる。これは、T i含有ナノコンポジット磁粉自身の耐食性ととも、T i含有ナノコンポジット磁粉を含むボンド磁石成形体が従来よりも高品位のめっき被膜によって保護されるためである。

【0039】また、従来の急冷磁石粉末は比較的多量の希土類元素Rを含むため酸化されやすく、その結果、粒径が小さいほど粉末粒子表面の酸化による磁気特性の低下が顕著である。これに対し、T i含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素Rの含有率が比較的低い上に、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を取り囲むように小さな硼化物相が分散しており、さらにT iは $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相にほとんど含まれず、硼化物相の中または $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と硼化物相との界面に多く存在している。その結果、T i含有ナノコンポジット磁粉は、従来の急冷磁石粉末に比べ耐酸化性に優れている。従って、T i含有ナノコンポジット磁粉は比較的小さな粒子(例えば、粒径が $53 \mu\text{m}$ 以下)でも酸化による磁気特性の低下がほとんどないので、ボンド磁石に含まれる磁粉のうち、粒径が $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子成分としてT i含有ナノコンポジット磁粉を用いることが好ましい。

【0040】また、磁粉の充填性を考慮すると、 $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を 10 質量%以上含むことが好ましく、 20 質量%以上含むことがさらに好ましい。さらに、密度の高い成形体を得るためのコンパウンドには、粒径が $38 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を 8 質量%以上含む磁粉を用いることが好ましい。粒径が $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を 20 質量%以上含んでも、それがT i含有ナノコンポジット磁粉であれば、ボンド磁石用磁粉の磁気特性が低下することはなく、むしろ、粒径が $53 \mu\text{m}$ 以下の従来の急冷磁石粉末を同量含むボンド磁石用磁粉に比べれば磁気特性が向上する。

【0041】一般にボンド磁石用磁粉は、最大粒径が $500\mu\text{m}$ 以下（典型的には $300\mu\text{m}$ 以下）の粒子から構成されており、磁粉の充填性を向上させるためには、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下、特に $38\mu\text{m}$ 以下の粒子をある程度含むことが好ましい。しかしながら、従来の急冷磁石粉末は上述したように粒径が小さな粒子の磁気特性が劣るので、磁気特性を向上させるためには充填性を犠牲にせざるを得ず、逆に、充填性を向上するためには磁気特性を犠牲にする必要があった。

【0042】これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、粒径が小さい粒子でも優れた磁気特性を有するので、小さな粒子（例えば粒径が $53\mu\text{m}$ 以下）を比較的多く含む磁粉を調製しても磁気特性が低下しない。例えば、充填性を改善するために特開昭63-155601号に開示されているような粒度分布の磁粉を調製しても磁気特性を犠牲にする必要がない。なお、粒度分布の調整は、上述のような方法で作製されたTi含有ナノコンポジット磁粉を必要に応じて分級することによって行われる。

【0043】また、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下などの比較的小さな粒子は、単位体積当たりの粒子の表面積が大きくなる。従って、前述のメッキ被膜の形成過程での希土類元素の溶出の問題に関し、粒子の単位体積当たりの溶出量が多くなるという問題があった。これに対して、Ti含有ナノコンポジット磁粉は前述の通り、希土類元素の含有量が比較的小さく、粒径の小さな粒子でもめっき液中への希土類元素の溶出量が少ないため、この問題を抑制することができる。

【0044】Ti含有ナノコンポジット磁粉を含む磁粉を用いると、従来の急冷磁石粉末と混合して用いた場合においても、成形性が改善されるだけでなく、得られるボンド磁石の磁気特性を改善する効果が得られる。これは、Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末との磁気特性の違いだけでなく、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、ボンド磁石用コンパウンドの製造工程やボンド磁石の成形工程の温度を低下させることが可能となる結果、ボンド磁石中の従来の急冷磁石粉末の酸化による磁気特性の低下を抑制することも出来るためである。すなわち、本発明のボンド磁石は、Ti含有ナノコンポジット磁粉自身が耐酸化性に優れるだけでなく、ボンド磁石の製造においてTi含有ナノコンポジット磁粉と混合して用いられる耐酸化性に劣る従来の急冷磁石粉末の酸化を抑制することもできるので、磁気特性に優れる。

【0045】また、上述のように粒径が比較的小さなTi含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって充填性が改善されるので、その結果、ボンド磁石成形体の表面に空隙が形成されることが抑制される。その結果、成形体の表面にピンホールのないめっき被膜を形成することができ、めっき被膜の厚さを従来よりも小さくして

も、十分な耐食性を得ることができる。

【0046】すなわち、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、所望の耐食性を得るためのめっき被膜の形成に要する時間を従来よりも短縮できることにより、ボンド磁石の製造コストを下げることができるだけでなく、HDDなどのコンピューター部品や、種々のモータ用の磁石に要求される高い寸法精度や部品の小型化等への要求に応えることができる。さらに、本発明のボンド磁石をモータに使用する場合、めっき被膜の薄膜化により、ロータ/ステータ間の磁気的なギャップを小さくすることができるので、結果として優れたモータ特性を発揮させることができる。

【0047】さらに、本発明のボンド磁石が含む希土類合金粉末全体の70質量%以上をアスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末粒子とすることによって、充填性をさらに向上することができ、且つ、圧縮成形時のスプリングバックを抑制することができる。従って、さらに空隙の少ない成形体を得ることができる。その結果、めっき被膜形成時のピンホール発生や、空隙にめっき液が残ることによる腐食の問題をさらに低減することが可能となり、薄膜でより高い耐食性を持つ被膜形成が可能となるとともに、仮に、より完全な封孔が要求される場合でも、従来の圧縮成形ボンド磁石よりも簡便な方法を採用することができるため、低コストで所望の機能を有するボンド磁石を得ることが可能となる。

【0048】また、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末粒子は成形時にも割れにくく、磁石粉末への表面処理（カップリング剤や潤滑剤による被覆、または化成処理）の効果を最大限に生かすことが可能となる。その結果として、ボンド磁石成形体自身の耐食性を向上することができ、結果として、めっき被膜の薄膜化に伴う低コスト化、寸法精度の向上、モータ特性の向上を図ることができる。

【0049】本発明によるボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、後に詳述するように、Tiの働きによって、従来の急冷磁石粉末よりも遅い冷却速度（ $10^2\sim 10^6\text{℃/秒}$ ）で合金溶湯を冷却することによっても作製され得る。例えば、ロール表面周速度を 15m/秒 以下にしても磁気特性に優れた合金を得ることができる。従って、ストリップキャスト法を用いて従来よりも厚い急冷合金（薄帯）、例えば $60\mu\text{m}$ 以上の急冷合金を作製しても上記の金属組織を得ることができる。ストリップキャスト法は、量産性に優れるので、安定した磁気特性を有するTi含有ナノコンポジット磁粉が比較的安価に製造され得る。

【0050】ストリップキャスト法を用いて、例えば、 $60\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の厚さの急冷合金を形成し、磁粉の平均粒径が $70\mu\text{m}$ となるように、例えばピンディスクミルを用いて粉砕することによって、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子からなる粉末を容

易に得ることができる。また、Ti含有ナノコンポジットの急冷合金は、従来の急冷合金よりも微細な結晶粒によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断されやすく、等軸的な（アスペクト比が1に近い）粉末粒子が生成されやすい。従って、粉碎条件などを調整することによって、アスペクト比が0.4以上の粒子からなる粉末も容易に得ることもできる。

【0051】従って、本発明のボンド磁石が含む希土類合金粉末の70質量%以上をアスペクト比が0.3以上の粉末粒子とする場合に、アスペクト比が0.3以上の粉末粒子としてTi含有ナノコンポジット磁粉を用いることができる。

【0052】本発明のボンド磁石に含まれるTi含有ナノコンポジット磁粉は上述したように耐酸化性に優れているので、さらに以下のような効果を得ることができる。

【0053】後に表1を参照しながら詳述するように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、ボンド磁石の成形が行われる温度（例えば300℃）においても酸化され難い。また、Ti含有ナノコンポジット磁粉を含むコンパウンドは、コンパウンドの調製工程において磁粉の酸化の影響を受け難く、Ti含有ナノコンポジット磁粉の優れた磁気特性を維持している。Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および／または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、300℃以上350℃以下の加熱温度で大気中に1時間放置した後の酸素含有率が0.24質量%未満である磁粉を調製し、これを用いてボンド磁石を作製することが好ましい。

【0054】また、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、優れた耐酸化性を有するので、従来は使用することが困難であった、融点または軟化点が高い樹脂（例えば、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品）や、従来よりも融点の高い金属を結合剤として用いることができる。例えば、軟化点が180℃以上、さらにはポリフェニレンサルファイド樹脂のように軟化点が250℃以上の熱可塑性樹脂を用いて射出成形法によって、磁気特性に優れかつ表面に空隙が少ないボンド磁石成形体を得ることができる。なお、本明細書における軟化点は、結晶性樹脂および非晶性樹脂のいずれの樹脂についても、ピカット軟化点試験（例えばJIS K6870）によって求めた温度を指す。また、熱硬化性樹脂を用いる場合にも、従来よりも高い硬化温度で硬化される樹脂を用いることができる。また、磁粉自体が耐食性に優れているため、熱硬化処理を大気中に行っても磁石特性の劣化は極めて小さい。従って、熱硬化処理を不活性雰囲気で行う必要がないので工程費用を削減できる。さらに、このような耐熱樹脂を採用できることにより、HDDなどで問題となるアウトガスの発生を抑えるための加熱脱ガスをより高温で行えるため、HDD

などにより適したボンド磁石を得ることができる。

【0055】このように従来よりも軟化点が高い樹脂や硬化温度が高い樹脂を用いることによって、ボンド磁石の特性（耐熱性や機械特性など）を改善することが出来る。耐熱酸化性の観点から、Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および／または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、大気中に400℃で10分間放置した際の酸化による質量増加が0.26質量%未満のコンパウンドを用いてボンド磁石を作製することが好ましい。

【0056】上述したTi含有ナノコンポジット磁粉が有する優れた磁気特性、耐食性、耐酸化性、および成形性や流動性、さらにめっき被膜形成時の希土類元素の溶出の問題を改善する効果の全てを十分に利用するためには、磁粉全体の70質量%以上をTi含有ナノコンポジット磁粉とすることが好ましく、Ti含有ナノコンポジット磁粉のみを用いてボンド磁石を作製することが最も好ましい。

【0057】本発明によると、成形体の空隙率を減少させ、磁粉充填率が従来よりも高いボンド磁石を得ることができるので、従来よりもさらに磁気特性が優れたボンド磁石が提供される。樹脂として熱硬化性樹脂を用い、例えば圧縮成形法で成形すると、磁粉の充填率が80体積%以上のボンド磁石を容易に得ることができる。樹脂として熱可塑性樹脂を用いて、例えば射出成形法で成形する場合には、磁粉の充填率が60体積%以上のボンド磁石を容易に得ることができる。

【0058】以下に、本発明による希土類系ボンド磁石およびその製造方法をさらに詳細に説明する。

【0059】〔Ti含有ナノコンポジット磁粉〕本発明による希土類系ボンド磁石の磁粉の少なくとも一部として含まれるTi含有ナノコンポジット磁粉は、Tiを含有するFe-R-B系合金の溶湯を冷却し、それによって凝固した急冷合金から形成されている。この急冷凝固合金は、結晶相を含むものであるが、必要に応じて加熱され、更に結晶化が進められる。

【0060】本発明者は、特定範囲の組成を有する鉄基希土類合金へTiを添加することにより、合金溶湯の冷却過程で生じやすく、優れた磁気特性（特に高い保磁力や減磁曲線の優れた角型性）の発現を阻害する原因となる α -Fe相の析出・成長を抑制し、硬磁気特性を担う $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の結晶成長を優先的かつ均一に進行させることができることを見出した。

【0061】Tiを添加しなかった場合、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長に先だって α -Fe相が析出し、成長しやすい。そのため、急冷合金に対する結晶化熱処理が完了した段階では、軟磁性の α -Fe相が粗大化してしまい、優れた磁気特性（特に H_{cJ} や角形性）が得られない。

【0062】これに対し、Tiを添加した場合は、 α -

Fe相の析出・成長のキネティクス (kinetics) が遅くなり、析出・成長に時間を要するため、 α -Fe相の析出・成長が完了する前にNd₂Fe₁₄B相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、 α -Fe相が粗大化する前にNd₂Fe₁₄B相が均一に分散した状態に大きく成長する。また、Tiは、Nd₂Fe₁₄B相中にはほとんど含まれず、鉄基硼化物の中、または、Nd₂Fe₁₄B相と鉄基硼化物相との界面に多く存在し、鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

【0063】すなわち、本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、Tiの働きによって鉄基硼化物や α -Fe相などの軟磁性相が微細化されるとともに、Nd₂Fe₁₄B相が均一に分散し、しかもNd₂Fe₁₄B相の体積比率の高いナノコンポジット組織を得ることができる。その結果、Tiを添加しない場合に比べて保磁力および磁化（残留磁束密度）が増加し、減磁曲線の角形性が向上するため、得られるボンド磁石の優れた磁気特性に寄与している。

【0064】以下、本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉をより詳細に説明する。

【0065】本発明によるボンド磁石が少なくとも含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、その組成式が $(Fe_{1-m}Tm)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表現される。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB（硼素）およびC（炭素）からなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であり、Tiを必ず含んでいる。

【0066】組成比率を規定するx、y、z、およびmは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係満足することが好ましい。

【0067】Ti含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素の組成比率が全体の10原子%未満であるにもかかわらず、Tiの添加によって磁化（残留磁束密度）がTiを添加しない場合と同等のレベルを維持するか、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

【0068】Ti含有ナノコンポジット磁粉では、軟磁性相のサイズが微細であるため、各構成相が交換相互作用によって結合し、硬磁性のR₂Fe₁₄B型化合物相以外に鉄基硼化物や α -Feのような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0069】Ti含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、R₂Fe₁₄B型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や α -Feを含有している。この鉄基硼化物は、例えば、Fe

₃B（飽和磁化1.5T）やFe₂₃B₆（飽和磁化1.6T）である。ここで、R₂Fe₁₄Bの飽和磁化はRがNdのとき約1.6Tであり、 α -Feの飽和磁化は2.1Tである。

【0070】通常、Bの組成比率xが10原子%を超え、しかも希土類元素Rの組成比率yが5原子%以上8原子%以下の範囲にある場合、R₂Fe₂₃B₃が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のようにTiを添加することにより、R₂Fe₂₃B₃相の代わりに、R₂Fe₁₄B相、および、Fe₂₃B₆やFe₃Bなどの軟磁性鉄基硼化物相を生成することができる。すなわち、Tiを添加することにより、R₂Fe₁₄B相の比率を増加できるとともに、生成した鉄基硼化物相が磁化向上に寄与する。

【0071】本発明者の実験によると、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することが初めてわかった。また、Tiを添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。

【0072】また、このようなTi添加効果は、Bが10原子%を超える場合に顕著に発揮される。以下、図1を参照しながら、この点を説明する。

【0073】図1は、Tiが添加されていないNd-Fe-B磁石合金の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ とB量との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10原子%以上14原子%以下のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8原子%以上10原子%未満のNdを含有する試料のデータを示している。これに対し、図2は、Tiが添加されたNd-Fe-B磁石合金の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ とBとの関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10原子%以上14原子%以下のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8原子%以上10原子%未満のNdを含有する試料のデータを示している。

【0074】図1からわかるように、Tiが添加されていない試料では、Ndの含有量にかかわらず、Bが10原子%を超えて多くなるにつれ、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が低下している。さらにこの低下の程度は、Ndの含有量が8~10原子%の場合により大きくなる。このような傾向は従来から知られており、Nd₂Fe₁₄B相を主相とする磁石合金においては、Bの量を10原子%以下に設定することが好ましいと考えられてきた。例えば、米国特許4,836,868号は、Bは5~9.5原子%の実施例を開示し、更に、Bの好ましい範囲として4原子%以上12原子%未満、より好ましい範囲として4原子%以上10原子%以下の範囲を教示している。

【0075】これに対して、Tiが添加された試料では、図2からわかるように、Bが10原子%を超える或

る範囲で最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} が向上している。この向上はNdの含有量が8〜10原子%の場合に特に顕著である。

【0076】このように、Bが10原子%を超えると磁気特性が劣化するという従来の技術常識からは予期できない効果をTi添加によって得ることが可能になる。その結果、先述した本発明のボンド磁石の優れた特徴に寄与する磁粉が得られる。

【0077】次に、本発明の希土類系ボンド磁石が少なくとも含むTi含有ナノコンポジット磁粉の製造方法を説明する。

【0078】〔Ti含有ナノコンポジット磁粉用急冷合金〕上記の組成式 (Fe_{1-m}Ti_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z (x、y、z、およびmは、それぞれ、10<x≤20原子%、6<y<10原子%、0.1≤z≤12原子%、および0≤m≤0.5) で表される鉄基合金の溶湯を不活性雰囲気中で冷却し、それによってR₂Fe₁₄B型化合物相を例えば全体の60体積%以上含む急冷合金を作製する。急冷合金中のR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は例えば80nm以下にすることができる。この急冷合金に対して、必要に応じて熱処理を行えば、急冷合金中に残存していた非晶質を結晶化させることができる。

【0079】メルトスピニング法やストリップキャスト法などの冷却ロールを用いる実施形態では、上記合金溶湯を圧力1.3kPa以上の雰囲気中で冷却する。それにより、合金溶湯は、冷却ロールとの接触によって急冷されるだけでなく、冷却ロールから離れた後も、雰囲気ガスによる二次冷却効果を受けて適切に冷却される。

【0080】本発明者の実験によれば、急冷時の雰囲気ガスの圧力は、1.3kPa以上でしかも常圧(101.3kPa)以下に制御することが好ましく、10kPa以上90kPa以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は20kPa以上60kPa以下である。

【0081】上記雰囲気ガス圧力のもとで、ロール表面周速度の好ましい範囲は4m/秒以上50m/秒以下である。ロール表面周速度が4m/秒より遅くなると、急冷合金中に含まれるR₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒が粗大化してしまうことになる。その結果、熱処理によってR₂Fe₁₄B型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する可能性がある。

【0082】実験によると、ロール表面周速度の更に好ましい範囲は5m/秒以上30m/秒以下であり、更に好ましい範囲は5m/秒以上20m/秒以下である。

【0083】なお、本発明によるボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉の組成は、急冷合金中に粗大なα-Feをほとんど析出させず、微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を有する組織、あるいは、微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した

組織が作製される。これにより、熱処理後に鉄基硼化物相などの軟磁性相が硬磁性相の間(粒界)に微細に分散した状態または薄く広がった状態で存在する高性能のナノコンポジット磁石を得ることができる。なお、本明細書における「アモルファス相」とは、原子配列が完全に無秩序化した部分によってのみ構成される相だけではなく、結晶化の前駆体や微結晶(サイズ:数nm以下)、または原子クラスタを部分的に含んでいる相をも含むものとする。具体的には、X線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できない相を広く「アモルファス相」と称することにする。

【0084】従来、本発明のボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉の組成に類似する組成(但しTiを含まない)を有する合金溶湯を冷却してR₂Fe₁₄B型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとする、α-Feが多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理でα-Feが粗大化してしまうという問題があった。α-Feなどの軟磁性相が粗大化すると、磁気特性が大きく劣化し、到底実用に耐えるボンド磁石は得られない。

【0085】特に本発明のボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉の組成のようにBの含有量が比較的多い場合、合金溶湯が持つ高いアモルファス生成能のため、合金溶湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させてR₂Fe₁₄B型化合物相の体積比率が60%を超えるような急冷凝固合金を作製しようとする、従来技術ではR₂Fe₁₄B型化合物相以外にα-Feまたはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、α-Fe相の粗大化が進行し、磁気特性が大きく劣化してしまった。

【0086】以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石磁粉用原料合金の保磁力を増大させるには、合金溶湯の冷却速度を高め、急冷凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたからである。

【0087】このため、アモルファス生成能に優れたLaを原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理でNd₂Fe₁₄B相およびα-Fe相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術が報告されている(W. C. Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α-Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No.5, INTE

RMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999)。
 なお、この論文は、Ti などの高融点金属元素の微量添加（2原子%）が磁気特性を向上させることと、希土類元素であるNdの組成比率を9.5原子%よりも11.0原子%に増加させることがNd₂Fe₁₄B相および α -Fe相の両方を微細化する上で好ましいことを教示している。上記高融点金属の添加は、硼化物（R₂Fe₂₃B₃やFe₃B）の生成を抑制し、Nd₂Fe₁₄B相および α -Fe相の2相のみからなる磁石粉末用原料合金を作製するために行なわれている。

【0088】これに対し、本発明のボンド磁石が含むTi含有ナノコンポジット磁粉では、添加Tiの働きにより、急冷凝固工程で α -Fe相の析出を抑えることができる。更には、結晶化熱処理工程において鉄基硼化物等の軟磁性相を生成させ、かつその粗大化を抑制することにより優れた磁気特性を有する磁粉を得ることができる。

【0089】すなわち、希土類元素量が比較的少ない（例えば9原子%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた磁石粉末を製造することができる。

【0090】前述のように、Ti含有ナノコンポジット磁粉用原料合金の保磁力の増加は、Nd₂Fe₁₄B相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによってNd₂Fe₁₄B相の体積比率を増加させながら、しかも軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、Tiの働きにより、急冷凝固合金中に存在するBリッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成することで、結晶化熱処理後の強磁性相の体積比率を増加させたために得られたものと考えられる。

【0091】上述のようにして得られた原料合金に対しては、必要に応じて、結晶化熱処理を行ない、R₂Fe₁₄B型化合物相、硼化物相、および α -Fe相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、R₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は10nm以上200nm以下、硼化物相および α -Fe相の平均結晶粒径は1nm以上100nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。R₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は通常30nm以上となるが、条件によっては50nm以上になる。硼化物相や α -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は30nm以下となることが多く、典型的には数nmの大きさにしかない。

【0092】Ti含有ナノコンポジット磁粉用原料合金における最終的なR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は α -Fe相の平均結晶粒径よりも大きい。図3は、この原料合金の金属組織を模式的に示している。図3からわかるように、相対的に大きなR₂Fe₁₄B型化合物相の間に微細な軟磁性相が分散して存在している。この

ようにR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径が比較的大きくなっても、軟磁性相の結晶成長は抑制されており、平均結晶粒径が十分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって磁氣的に結合し、その結果、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0093】上述の製造方法において硼化物が生成しやすい理由は、R₂Fe₁₄B型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしてもBを過剰に含むこととなるため、このBが結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、このBと他の元素の結合により、磁化の低い化合物が生成されると、合金全体として磁化が低下してしまう。

【0094】本発明者の実験によれば、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、M（特にTi）を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上でTiが特に重要な働きをしていると考えられる。特に、Ti含有ナノコンポジット磁粉の作製で用いる原料合金の組成範囲のうち、BおよびTiが比較的に少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合、非磁性のアモルファス相中に含まれるBが鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度B_rが向上すると考えられる。

【0095】以下、図4を参照しながら、この点をより詳細に説明する。

【0096】図4は、Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急冷凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。Tiを添加した場合は、 α -Feが析出する温度よりも高い温度領域においても各構成相の粒成長が抑制されており、優れた硬磁気特性が維持される。これに対し、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 α -Feが析出するような比較的高い温度領域で各構成相の粒成長が著しく進行し、各構成相間に働くの交換相互作用が弱ってしまう結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0097】まず、Nb、Mo、Wを添加した場合を説明する。この場合、 α -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能である。しかし、このような温度で熱処理を行なった合金では、R₂Fe₁₄B型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して

存在していると推定され、ナノコンポジットの構成は形成されていないため、高い磁化が期待できない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相から α -Fe相が析出する。この α -Fe相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、各構成相間の交換結合が弱くなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0098】一方、Tiを添加した場合は、熱処理により、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相、鉄基硼化物相、 α -Fe相、およびアモルファス相を含むナノコンポジット構造が得られ、各構成相が均一に微細化する。また、Tiを添加した場合は、 α -Fe相の成長が抑制される。

【0099】VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、Feと反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が十分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0100】このようにTiを添加した場合のみ、 α -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に α -Feに変態する γ -Fe）の析出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてBやCとともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を 10^2 ℃/秒～ 10^5 ℃/秒程度の比較的低い値にしても、 α -Feを大きく析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって極めて重要である。

【0101】合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルやオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。 R -Fe-B系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、Bを10原子%以上添加する必要がある。従来の技術においてBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後、非磁性のアモルファス相の他、粗大な α -Fe相や軟磁性相である $Nd_2Fe_{23}B_3$ 相が析出するため、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下および $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在比率の低下により、保磁力の大幅な低下を招来する。しかしながら、Tiを添加すると、上述したように α -Fe相の粗大化が抑制されるなどの現象が起り、予想外に磁化が向上する。

【0102】なお、急冷合金がアモルファス相を多く含む場合よりも、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を多く含む状態にある方が、最終的な磁気特性は高いものが得やすい。急冷合

金中に占める $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率は、全体の半分以上、具体的には60体積%以上になることが好ましい。この60体積%という値は、メスパウアー分光法で測定されたものである。

【0103】次に、本発明におけるTi含有ナノコンポジット磁粉用合金の製造についてロール法的一种であるメルトスピニング法、ストリップキャスト法を用いた実施形態をさらに具体的に説明する。

【0104】＜液体急冷装置＞本実施形態では、例えば、図5に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0105】図5の装置は、真空または不活性ガス雰囲気気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図5(a)は全体構成図であり、図5(b)は、一部の拡大図である。

【0106】図5(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置（不図示）を有している。

【0107】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0108】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa～常圧（大気圧）の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0109】溶解炉3は傾動可能であり、ロータ6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0110】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶

解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0111】冷却ロール7は、熱伝導度の点からAl合金、銅合金、炭素鋼、真鍮、W、Mo、青銅から形成され得る。ただし、機械的強度および経済性の観点から、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300～500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0112】図5に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ：10～300μm、幅：2mm～3mmの合金薄帯（合金リボン）22となる。

【0113】このとき、合金薄帯の厚さが60μm以上300μm以下となるように調整し、次に、必要に応じて、熱処理によって急冷凝固合金を結晶化させた後、この合金を粉砕することによって、粉末粒子全体に対してアスペクト比（短軸方向サイズ／長軸方向サイズ）が0.3以上1.0以下の粒子を70質量％以上含み、さらに粒径が53μm以下の粒子を10質量％以上含む粉末を得ることができる。このように合金薄帯の厚さを調整し、それを粉砕することによって、例えば、粉末中のほとんどについて、アスペクト比を0.3以上1.0以下とすることが可能である。なお、本願明細書における粒径は、JIS S801の標準ふるいによって分別されたものとする。

【0114】＜液体急冷法＞まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図5の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

【0115】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ ℃/秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ℃/秒とすることが更に好ましい。

【0116】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状態で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雰囲気ガスの圧力を30kPa～

常圧の範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる放熱効果が強まり、合金中にNd₂Fe₁₄B型化合物を均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量のTiなどの元素Mを原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、α-Feが優先的に析出・成長するため、最終的な磁気特性が劣化してしまうことになる。

【0117】本実施形態では、ロール表面速度を10m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30kPa以上にすることによって、平均結晶粒径80nm以下の微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を60体積％以上含む急冷合金を作製している。

【0118】なお、本発明のボンド磁石に用いるTi含有ナノコンポジット磁粉を作製するための液体急冷法としては、例示したノズルやオリフィスによって冷却ロールの表面に供給する合金溶湯の流量を制御するメルトスピニング法に限られず、ノズルやオリフィスを用いないストリップキャスト法等の種々の方法を用いることが出来る。また、単ロール法以外に、2つの冷却ロールを用いる双ロール法を用いてもよい。

【0119】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $10^2 \sim 10^5$ ℃/秒である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、メルトスピニング法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産に適した技術である。原料合金に対して元素Mを添加しない場合や、元素Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および／またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、Fe初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0120】また、メルトスピニング法やストリップキャスト法においてロール表面周速度を調整することによって、合金の厚さを制御することができる。ロール表面周速度を調整することによって、厚さが60μm以上300μm以下の範囲の合金を形成すると、この合金は、上記の微細な組織から構成されているため、粉砕工程によって種々の方位に破断しやすい。その結果、等軸的な形状の（アスペクト比が1に近い）粉末粒子が得られやすい。すなわち、一定の方位に沿って平たく伸びた粉末粒子が得られるのではなく、等軸的な形状、すなわち球形に近い形状の粉末粒子が形成される。

【0121】これに対して、ロール表面周速度を速くして合金の厚さを60μmより薄くすると、従来の急冷磁石のように、合金の金属組織がロール接触面に垂直な方位に揃う傾向がある。そのため、その方位に沿って破断

しやすくなり、粉碎によって得られた粉末粒子は、合金の表面に平行な方向に沿って平たく伸びた形状となりやすく、アスペクト比が0.3未満の粉末粒子が生成されやすい。

【0122】図6(a)は、本実施形態による磁石粉末の製造方法の粉碎工程前における合金10と、粉碎工程後の粉末粒子11を模式的に示している。一方、図6(b)は、従来の急冷磁石粉末の製造方法の粉碎工程前における合金薄帯12と、粉碎工程後の粉末粒子13を模式的に示している。

【0123】図6(a)に示されるように、本実施形態の場合は、粉碎前の合金10が結晶粒径の小さな等軸晶によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断しやすく、等軸的な粉末粒子11が生成されやすい。これに対し、従来の急冷合金の場合は、図6(b)に示されるように、合金薄帯12の表面に対してほぼ垂直な方向に破断しやすいため、粒子13の形状は扁平なものとなる。

【0124】このように、ロール表面周速度を2m/秒から20m/秒、好ましくは8m/秒から15m/秒の範囲に制御し、合金薄帯の厚さを60 μ mから300 μ mの範囲に調整することによって、アスペクト比が0.3以上、好ましくは0.4以上1.0以下の粉末を得ることができる。

【0125】＜熱処理＞本実施形態では、前記急冷合金の熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を0.08 $^{\circ}$ C/秒 \sim 20 $^{\circ}$ C/秒として、550 $^{\circ}$ C以上850 $^{\circ}$ C以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本実施形態によれば、熱処理の開始時点で既に微細なNd₂Fe₁₄B型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、 α -Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd₂Fe₁₄B型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

【0126】なお、熱処理温度が550 $^{\circ}$ Cを下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850 $^{\circ}$ Cを超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B_rが低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550 $^{\circ}$ C以上850 $^{\circ}$ C以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570 $^{\circ}$ C以上820 $^{\circ}$ C以下である。

【0127】本実施形態では、雰囲気ガスによる二次冷却効果のため、急冷合金中に充分量のNd₂Fe₁₄B型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行わなくても、急冷凝固合金自体が充分な磁気特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は必須の工程ではないが、

これを行なうことが磁気特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも充分に磁気特性を向上させることが可能である。

【0128】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気が好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0129】なお、原料合金に炭素を添加すると、磁粉の耐酸化性がさらに向上する。充分量のCを添加している場合は、急冷合金に対する熱処理を大気雰囲気下で行なっても良い。

【0130】熱処理前の急冷合金中には、R₂Fe₁₄B型化合物相およびアモルファス相以外に、Fe₃B相、Fe₂₃B₆、およびR₂Fe₂₃B₃相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、Ti添加の効果により、熱処理によって、R₂Fe₂₃B₃相は消失し、R₂Fe₁₄B相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えばFe₂₃B₆）や α -Feを結晶成長させることができる。

【0131】本発明のボンド磁石に含まれるTi含有ナノコンポジット磁粉では、最終的に α -Feのような軟磁性相が存在していても、Tiの効果によってその粒成長が抑制されて、組織が微細化されている。その結果、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0132】熱処理後におけるR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は、単磁区結晶粒径である300nm以下となる必要があり、10nm以上200nm以下、更には20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や α -Fe相の平均結晶粒径が100nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、(BH)_{max}が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が1nmを下回ると、高い保磁力が得られなくなる。以上のことから、硼化物相や α -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1nm以上100nm以下、好ましくは50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。

【0133】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粗粉碎しておいてもよい。熱処理後、得られた合金粗粉末（または薄帯）を粉碎し、磁粉を作製することによって、Ti含有ナノコンポジット磁粉を製造することができる。

【0134】＜粉碎工程の説明＞本発明の希土類系ボンド磁石には、最大粒径が500 μ m以下、特に300 μ m以下の希土類合金粉末が好適に用いられる。平均粒径は圧縮成形に用いる場合50 μ mから200 μ mの範囲にあることが好ましく、100 μ mから150 μ mの範囲にあることがより好ましい。

【0135】磁粉のアスペクト比は、希土類系ボンド磁

石を得るためのコンパウンドの流動性に影響する。本発明のボンド磁石に含まれるTi含有ナノコンポジット磁粉は、磁粉全体の2質量%以上の粒子のアスペクト比が、0.3以上1.0以下であることが好ましい。もちろん、アスペクト比が0.3未満のTi含有ナノコンポジット磁粉と混合して用いてもよい。さらに流動性に優れたコンパウンドを得るためには、磁粉全体の70質量%以上がアスペクト比0.3以上1.0以下とすることが好ましく、アスペクト比が0.3以上1.0以下のTi含有ナノコンポジット磁粉を70質量%以上含む磁粉を用いてコンパウンドを調製することがさらに好ましい。もちろん、MQ粉など粉末粒子のアスペクト比が0.3未満の粉末粒子と混合して用いることもできる。

【0136】上述のようなアスペクト比を有するTi含有ナノコンポジット磁粉は、例えば図7に示すようなピンディスクミル装置などを用いて、厚さが60 μ m以上300 μ m以下の合金薄帯を粉砕することによって作製することができる。図7は、本実施形態に使用するピンミル装置の一例を示す断面図である。このピンミル装置40はピンディスクミルであり、片面に複数のピン41が配列されたディスク(円盤)42aおよび42bを2枚対向させ、互いのピン41が衝突しないように配置されている。少なくとも一方の円盤42aおよび/または42bが高速で回転する。図7の例では、円盤42aが軸43の周りを回転する。回転する側の円盤42aの正面図を図8に示す。図8の円盤42a上では、ピン41が複数の同心円を描くように配列されている。固定されている円盤42bでも、ピン41は同心円を描くように配列されている。

【0137】ピンディスクミルによって粉砕されるべき被粉砕物は、投入口44から2枚の円盤が対向している隙間の空間内に送り込まれ、回転する円盤42a上のピン41および停止している円盤42b上のピン41に衝突し、その衝撃によって粉砕されることになる。粉砕によって生成された粉末は矢印Aの方向に飛ばされ、最終的には1箇所に集められる。

【0138】本実施形態のピンミル装置40において、ピン41を支持する円盤42aおよび42bはステンレス鋼などから形成されているが、ピン41は炭素鋼、セラミックスおよびタングステンカーバイド(WC)焼結体等の超硬合金材料から形成されている。超硬合金材料としては、WC焼結体以外にも、TiC、MoC、NbC、TaC、Cr₃C₂等を好適に用いることができる。これらの超硬合金は、IVa、Va、およびVIa族に属する金属の炭化物粉末をFe、Co、Ni、Mo、Cu、Pb、もしくはSnまたはこれらの合金を用いて結合した焼結体である。

【0139】例えば、上記ピンミル装置を用いて平均粒径が100 μ m以下となるような条件で粉砕を実行すれば、粒子のアスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末

を得ることができる。また、例えば粒径が53 μ m以下、あるいは38 μ m以下の粉末粒子は、これらを分級することによって得られる。

【0140】原料合金を細かく粉砕するほど、アスペクト比は1.0に近づく傾向にある。アスペクト比が1.0に近いもののほど充填性を改善する効果が高く、アスペクト比が0.4以上1.0以下であることが好ましく、0.5以上1.0以下であることがさらに好ましく、0.6以上1.0以下であることが最も好ましい。

【0141】本実施形態で好適に用いられるピンミル装置は、ディスク上にピンが配列されたピンディスクミルに限定されず、例えば、円筒上にピンが配列された装置であってもよい。ピンミル装置を用いると、正規分布に近い粒度分布を有する粉末を得ることができ、平均粒径の調整が容易で、且つ、量産性に優れるという利点がある。

【0142】〔組成の限定理由〕本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表される(TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $0 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$)で表される組成を有する。

【0143】Qは、その全量がB(硼素)から構成されるか、または、BおよびC(炭素)の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.25以下であることが好ましい。

【0144】Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が10²°C/秒~10⁵°C/秒程度と比較的低い場合、R₂Fe₁₄B型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても700kA/m未満のH_{cJ}しか得られない。そのため、メルトスピニング法やストリップキャスト法でロール表面周速度を比較的遅くしてアスペクト比が0.3~1.0でかつ優れた磁気特性を有する磁粉を作製することが困難になる。さらに、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップキャスト法を採用できなくなり、磁粉の製造コストが上昇してしまうことになる。一方、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する α -Feの存在比率が減少するため、残留磁束密度B_rが低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率xは10原子%を超え、20原子%以下となる

ように設定することが好ましい。より好ましい組成比率 x の範囲は10原子%以上17原子%以下である。さらに、鉄基硼化物相を効率よく析出させ B_r を向上させることが可能なことから、 x の範囲を10原子%以上14原子%以下にすることがさらに好ましい。なお、 $15 < x \leq 20$ 原子%のときには、 $3.0 < z < 12$ 原子%を満足することが好ましい。

【0145】Rは、希土類元素(Yを含む)の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe(0.5原子%以下)が不可避免的に混入する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。したがって、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

【0146】Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率 y が全体の6原子%未満になると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、700kA/m以上の保磁力 H_{cJ} を得ることができなくなる。また、Rの組成比率 y が10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や $\alpha-Fe$ の存在量が低下する。と同時に、磁粉の耐食性や耐酸化性が低下するだけでなく、めっき被膜形成時の希土類元素の溶出が問題となり、本発明による効果が得られにくくなる。故に、希土類元素Rの組成比率 y は6原子%以上10原子%未満の範囲、例えば、6原子%以上9.5原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は7原子%以上9.3原子%以下であり、さらに好ましいRの範囲は8原子%以上9.0原子%以下である。

【0147】添加金属元素Mは、Tiを必須としており、更にZrおよび/またはHfを含んでいても良い。Tiは、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力 H_{cJ} および残留磁束密度 B_r の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積(BH)_{max}を向上させる。

【0148】金属元素Mの組成比率 z が全体の0.5原子%未満になると、Ti添加の効果が十分に発現しない。一方、金属元素Mの組成比率 z が全体の12原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 B_r の低下を招来しやすい。以上のことから、金属元素Mの組成比率 z は0.5原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましい z の範囲の下限は1.0原子%であり、より好ましい z の範囲の上限は8.0原子%である。更に好ましい z の範囲の上限は6.0原子%である。

【0149】また、Qの組成比率 x が高いほど、Q(例

えばB)を含むアモルファス相が形成されやすいので、金属元素Mの組成比率 z を高くすることが好ましい。これにより磁化の高い軟磁性鉄基硼化物を析出させたり、生成した鉄基硼化物の粒成長が抑制できる。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.15$ を満足させることがより好ましい。

【0150】なお、Tiは特に好ましい働きをするため、金属元素MはTiを必ず含む。この場合、金属元素M全体に対するTiの割合(原子比率)は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

【0151】Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素(T)で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%(すなわち、 m が0.5)を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度 B_r が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下(すなわち、 $0 \leq m \leq 0.5$)の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。また、Al、Si、Cu、Ga、Ag、Pt、Au、Pb、V、Cr、Mn、Nb、Mo、Wを少量含んでいても磁気特性を劣化させるものではないが、2原子%以下の含有量とすることが好ましい。

【0152】[磁粉の耐酸化性]本発明の希土類系ボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンボジット磁粉の耐酸化性を従来の急冷磁石粉末と比較しながら説明する。

【0153】ここでは、Ti含有ナノコンボジット磁粉と、従来の急冷磁石粉末としてMQI社から市販されているMQP-BおよびMQP-O(何れも最大粒径が300 μ m以下)とを比較する。なお、Ti含有ナノコンボジット磁粉の試料は、以下のようにして作製した。

【0154】まず、後述する実施例1と同様の方法で作製した急冷合金(Nd:9原子%、B:11原子%、Ti:3原子%、Co:2原子%、残部Feの合金、平均厚さ:70 μ m、標準偏差 σ :13 μ m)を850 μ m以下に粉碎した後、長さ約500mmの均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて680℃に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。得られた磁粉を上述したビンディスクミルを用いてアスペクト比が0.4以上1.0以下の粉末を体積基準で30%程度含む粒度分布になるよう粉碎したものをTi含有ナノコンボジット磁粉の試料NCP-Oとした。

【0155】表1に、それぞれの磁粉を種々の温度(2

3℃、300℃および350℃)で大気中に1時間放置した後の酸素含有率と磁気特性を示す。磁気特性は振動式磁力計を用いて測定した。23℃で測定した結果とともに、大気中で300℃および350℃でそれぞれ1時間放置した後に測定した結果を合せて示している。

【0156】表1に示したように、MQP-Bは、大気中に300℃で1時間放置すると酸素含有量が0.67質量%まで増加し、350℃で1時間放置すると、1.93質量%まで増加した。MQP-Oは、300℃で1時間放置すると酸素含有量が0.24質量%まで増加し、350℃で1時間放置すると、0.59質量%まで増加した。

【0157】これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、大気中に300℃で1時間放置しても酸素含有量は0.10質量%までしか増加せず、350℃で1時間放置した後の酸素含有率は、0.20質量%までであり、従来の急冷磁石粉末に比較して耐酸化性に優れていることが分かる。

【0158】また、それぞれの磁粉の加熱質量増加率を熱天秤を用いて測定した結果を図9に示す。なお、加熱雰囲気は大気中で、昇温速度は10℃/分とした。図9から分かるように、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、MQP-BやMQP-Oに比べて酸化による質量増加が少なく、耐酸化性に優れている。

【0159】次に、表1の磁気特性についてみると、MQP-Bは、磁気特性の低下も著しく、例えば(BH)_{max}は、300℃で1時間放置すると23℃で1時間放置したものの約65%まで低下し、350℃で1時間放置すると約30%まで低下した。また、MQP-Oの(BH)_{max}は、350℃で1時間放置すると23℃で1時間放置したものの約80%未満にまで低下した。これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、350℃で1時間放置しても、その(BH)_{max}は23℃で1時間放置したものの約90%までしか低下しなかった。

【0160】このように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は耐酸化性に優れているので、ボンド磁石を作製する工程(例えば、コンパウンドの調製および/または熱硬化)において磁粉が酸化されにくい。従って、磁粉の酸化を抑制するために従来の急冷磁石粉末(特にMQP-B)で必要であった磁粉の防錆処理を簡素化または省略することができる。また、従来の急冷磁石粉末を用いる場合には、磁粉の酸化を抑制するために、真空またはArなどの不活性ガス雰囲気中で加熱硬化する必要があったが、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、大気中で加熱硬化することが可能となる。すなわち、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、ボンド磁石の製造工程を簡略化し、コストを削減することができる。さらに、従来の急冷磁石粉末は、耐酸化性が低かったため、例えば250℃～300℃程度の

温度で樹脂と混練する工程や成形する工程を必要とする射出成形用のボンド磁石には適用することが難しかったが、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、射出成形によって作製されるボンド磁石を得ることができる。Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、Ti含有ナノコンポジット磁粉の優れた耐酸化性の利点を十分に得るために、300℃以上350℃以下の温度で1時間大気中に放置した後の酸素含有率が0.24質量%未満となるように混合比率等を調整した磁粉を用いることが好ましく、上記の酸素含有率が0.2質量%以下となるように調製された磁粉を用いることがより好ましい。例えば、各種回転機やアクチュエータ用のボンド磁石に求められる磁気特性を考慮すると、これらのボンド磁石用コンパウンドに好適に用いられる磁粉の磁気特性としては、最終的な状態で、 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ 、 $(BH)_{\max} \geq 80 \text{ kJ/m}^3$ 、 $H_{cJ} \geq 600 \text{ kA/m}$ を満足することが好ましい。上述の耐酸化性を有する磁粉を用いると、コンパウンドおよびボンド磁石の作製工程における酸化の影響を考慮しても上記の磁気特性を得ることができる。

【0161】

【表1】

磁粉	放置温度 (℃)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	B_r (T)	H _{cJ} (kA/m)	O ₂ (%)
NCP-O	23	107.0	0.802	1009.7	0.02
	300	103.1	0.790	989.3	0.10
	350	98.1	0.774	1006.8	0.20
MQP-B	23	122.0	0.899	732.6	0.04
	300	79.3	0.762	686.8	0.67
	350	38.2	0.546	635.8	1.93
MQP-O	23	113.0	0.818	1007.6	0.04
	300	105.7	0.802	999.0	0.24
	350	88.5	0.744	977.4	0.59

【0162】本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、その組成および組織の特徴のため、その磁気特性に粒径依存性が小さいという特徴を有している。Ti含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素Rの含有率が比較的低く、Rがリッチな粒界相が存在しないのに加え、R₂Fe₁₄B相を取り囲むように小さな硼化物相が分散しており、さらにTiは硼素との親和性が高いので硼化物相は他の相よりも多くのTiを含有している。その結果、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、従来の急冷磁石粉末に比べ耐酸化性に優れている。

【0163】従来の急冷磁石粉末は比較的多量の希土類元素Rを含むので酸化されやすく、粒径が小さいほど粉末粒子表面の酸化による磁気特性の低下が顕著となる。例えば、MQP-B(最大粒径300μm以下)では、表2に示すように、粒径が75μm以下、特に53μm以下の粉末粒子の磁気特性が低下している。残留磁束密度B_rについてみると、最も高い値を示している125

μm 超150 μm 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.90T)に対して、53 μm 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.79T)は90%未満にまで低下している。また、 $(BH)_{\max}$ について見ると、53 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ (38 μm 以下と38 μm 超53 μm 以下の値の単純平均)は85.5kJ/m³であり、150 μm 超212 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ (150 μm 超180 μm 以下と180 μm 超212 μm 以下の値の単純平均)である114.6kJ/m³の75%未満にまで低下している。

【0164】これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉は酸化による磁気特性の低下の割合が低く、磁気特性の粒径依存性が小さい。例えば、ナノコンポジット磁粉NCP-0 (最大粒径300 μm 以下)では、表3に示すように、磁気特性はほとんど粒径に依存せず、優れた磁気特性を有している。例えば、残留磁束密度 B_r は、最も高い値を示している106 μm 超125 μm 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.845T)に対して、53 μm 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (約0.829T)は98%以上の値を有している。また、 $(BH)_{\max}$ についても、53 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ は104.6kJ/m³であり、150 μm 超212 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ である106.6kJ/m³の98%以上の値を有している。種々の組成のTi含有ナノコンポジット磁粉について同様の評価を行った結果、ほとんどの組成についてナノコンポジット磁粉の53 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ は、150 μm 超212 μm 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\max}$ の90%以上の値を有し、多くの組成について95%以上の値が得られることがわかった。なお、磁粉の粒度分布の評価は、JIS8801準拠の標準ふるいを用いて行った。

【0165】

【表2】

粒度 (μm)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	83.7	744	0.79
38超～53	87.2	752	0.79
53超～75	94.2	739	0.82
75超～106	108.3	748	0.84
106超～125	111.5	754	0.86
125超～150	116.8	741	0.90
150超～180	115.7	750	0.88
180超～212	113.4	763	0.85
212超～250	110.1	755	0.87
250超	112.9	752	0.88

【0166】

【表3】

NCP-0				
粒度 (μm)	質量%	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	9.36	104.5	854.66	0.830
38超～53	6.83	104.77	844.00	0.829
53超～75	12.34	107.16	853.39	0.831
75超～106	19.76	110.67	859.75	0.837
106超～125	12.23	112.64	866.12	0.845
125超～150	15.24	111.63	864.21	0.843
150超～180	9.42	105.64	896.30	0.820
180超～212	8.89	107.61	849.41	0.831
212超～250	4.27	99.67	851.16	0.814
250超	1.65	88.44	844.64	0.800

【0167】このように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は従来の急冷磁石粉末と同等以上の磁気特性を有しているので、従来の急冷磁石粉末 (例えばMQ粉) の代わりに希土類系ボンド磁石用コンパウンドの磁粉として用いることができる。さらに、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いると、上述したような種々の優れた特性を有するコンパウンドを得ることができる。勿論、ボンド磁石用磁粉をTi含有ナノコンポジット磁粉のみで構成しても良いが、例えば、上述したMQ粉のうちの粒径が53 μm 以下の粉末粒子をTi含有ナノコンポジット磁粉に置き換えることによって大きな効果を得ることができる。

【0168】以下に、53 μm 以下および38 μm 以下の微粒子を混入することによって充填性が改善される効果を実験結果を例示しながら説明する。

【0169】まず、表4に示すような種々の粒度分布を有するナノコンポジット磁粉の試料NCP-1からNCP-5を作製した。なお、NCP-1の磁粉は、0.5mmφのスクリーンを用いてパワーミルで粉砕することによって調製し、他のNCP-2～NCP-5の磁粉は、上述したピンミル装置を用いて、それぞれ回転数を3000rpm、4000rpm、5000rpmおよび8000rpmとすることによって調製した。これらの磁粉試料NCP-1からNCP-5をタップデンサを用いてタップ密度を測定した結果を表5に示す。表5には、それぞれの磁粉試料中に含まれる粒径が53 μm 以下の粉末粒子の質量%および粒径が250 μm 超の粉末粒子の質量%を合せて示している。

【0170】表5の結果からわかるように、粒径が53 μm 以下の粒子を10質量%以上 (厳密には9.5質量%以上) 含む試料NCP-3～NCP-5は、タップ密度が4.3g/cm³以上と高く、磁粉の充填性が優れていることが分かる。磁粉のタップ密度で評価される磁粉の充填性は、ボンド磁石用のコンパウンドの粉末の充填性と相関しており、充填性の高い磁粉を用いて調製されたコンパウンドの粉末の充填性も高くなる。従って、粒径が53 μm 以下のナノコンポジット磁粉を10質量%含む磁粉を用いることによって、ボンド磁石用コンパウンドの粉末の充填性や流動性が改善され、高品質の成

形体を得ることができる。

【0171】

粒度 (μm)	質量%				
	NCP-1	NCP-2	NCP-3	NCP-4	NCP-5
38以下	2.31	2.05	4.86	8.88	17.99
38超～53	1.91	2.54	4.64	7.42	20.90
53超～75	4.90	5.17	11.80	16.36	26.92
75超～106	11.57	13.87	23.08	26.30	23.60
106超～125	7.30	11.11	13.49	12.58	5.59
125超～150	12.29	14.10	16.26	13.40	3.37
150超～180	13.47	17.53	10.67	7.90	1.15
180超～212	17.37	17.64	9.08	4.09	0.37
212超～250	16.84	8.80	3.49	1.76	0.09
250超～300	9.26	4.34	1.56	0.77	0.03
300超	2.72	2.87	1.03	0.50	0.00

【0172】

【表5】

試料名 (μm)	(質量%)	(質量%)	(g/cm^3)
	53 μm 以下	250 μm 超	タップ密度
NCP-1	4.30	12.00	4.01
NCP-2	4.59	7.21	4.12
NCP-3	9.50	2.59	4.28
NCP-4	16.30	1.27	4.25
NCP-5	38.90	0.00	4.33

【0173】さらに、成形密度を向上するためには、粒径が38 μm 以下の粉末粒子を含むことが好ましい。表6に示す粒度分布を有するTi含有ナノコンポジット磁

粉NCP-11からNCP-16を調製し、それぞれ2質量%のエポキシ樹脂と混合することによってコンパウンドを得た。それぞれのコンパウンドを用いて成形圧力980MPa(10t/cm²)で圧縮成形することによってボンド磁石成形体を得た。それぞれのボンド磁石成形体の密度を、それぞれのコンパウンドに用いた磁粉中の粒径が38 μm 以下の粉末粒子の含有率とともに図10に示す。

【0174】

【表6】

粒度 (μm)	NCP					
	-11	-12	-13	-14	-15	-16
38以下	2.1	4.9	9.4	11.6	15.0	18.0
38超～53	2.5	4.6	6.8	11.0	23.2	20.9
53超～75	5.2	11.8	12.3	14.4	26.0	26.9
75超～106	13.9	23.1	19.8	20.3	22.4	23.6
106超～125	11.1	13.5	12.2	13.5	6.1	5.9
125超～150	14.1	16.3	15.2	10.4	2.9	3.4
150超～180	17.5	10.7	9.4	9.0	2.2	1.2
180超～212	17.6	9.1	8.9	6.9	1.7	0.4
212超～250	8.8	3.5	4.3	2.1	0.5	0.1
250超～300	4.3	1.6	1.7	0.8	0.1	0.0
300超	2.9	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0

【0175】図10からわかるように、38 μm 以下の粉末粒子の含有率が低すぎても高すぎても成形体の密度は低下する。種々検討した結果、十分な成形体密度を得るためには、粒径が38 μm 以下の粉末粒子を約8質量%以上含む磁粉を用いることが好ましい。但し、粒径が38 μm 以下の粉末粒子の含有率が約16質量%を超える磁粉を用いると、成形性が低下し、高い密度を有する高品位の成形体を得られないことがある。

【0176】なお、圧縮成形用のコンパウンドについて、磁粉の粒径と成形性の関係を説明したが、射出成形や押出し成形などの他の成形用のコンパウンドについても同様のことが言える。

【0177】〔コンパウンドおよび磁石体の製造方法の説明〕上述のTi含有ナノコンポジット磁粉を含むボンド磁石用磁粉は、樹脂等の結合剤と混合され、ボンド磁

石用コンパウンドが製造される。

【0178】射出成形用のコンパウンドは、公知の混練装置(例えばニーダや押出し機)を用いて磁粉と熱可塑性樹脂とを混練することによって製造される。また、圧縮成形用のコンパウンドは、溶剤で希釈した熱硬化性樹脂と磁粉とを混合し、溶剤を除去することによって製造される。得られた磁粉と樹脂との混合物は、必要に応じて、所定の粒度となるように解砕される。解砕の条件などを調整することによって、顆粒状としてもよい。また、粉砕によって得られた粉末材料を造粒してもよい。

【0179】磁粉の耐食性を向上するために、磁粉の表面に予め化成処理等の公知の表面処理を施しても良い。さらに、磁粉の耐食性や樹脂との濡れ性、コンパウンドの成形性をさらに改善するために、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系などの各種カッ

ブリング剤を使用することが好ましい。また、コロイダルシリカなどセラミックス超微粒子、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムなどの潤滑剤を使用してもよく、熱安定剤、難燃剤、可塑剤などを使用してもよい。

【0180】磁石用コンパウンドは種々の成形方法で種々の用途に用いられるので、用途に応じて、樹脂の種類および磁粉の配合比率が適宜決められる。樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂やメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリアミド（ナイロン66、ナイロン6、ナイロン12等）や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの熱可塑性樹脂や、ゴムやエラストマ、さらには、これらの変性体、共重合体、混合物などを用いることができる。特に、これまで工業的規模での利用が難しかった180℃以上の軟化点を有するナイロン6やポリフェニレンサルファイドなどの高融点樹脂を用いたコンパウンドを比較的容易に作製できる。

【0181】さらに、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、成形性や流動性を改善することができるので、従来は用いることが難しかった高粘度の樹脂を用いることもできる。さらに、磁粉は酸化されにくいので、融点または軟化点が高く従来は使用できなかった樹脂（例えば、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品）を用いることができるので、ボンド磁石の特性（耐熱性など）を改善することが出来る。また、熱硬化性樹脂を用いる場合においても、従来よりも高い温度で硬化する樹脂を用いることができる。

【0182】成形方法としては、圧縮成形、圧延成形、カレンダー成形、押出し成形および射出成形を例示することができる。これらの成形方法のうち、圧縮成形、圧延成形および押出し成形では、比較的単純な形状の成形体しか成形できないが、成形時にあまり高い流動性が要求されないため、磁石粉末の充填率を高くできる。粒度分布および／またはアスペクト比を調整した磁石粉末を用いることによって、従来よりも更に高い（例えば80体積％を超える）充填率を実現することができ、最大で90体積％程度まで充填することができる。但し、充填率が高すぎると磁粉同士を十分に結合するための樹脂が不足し、ボンド磁石の機械的な強度の低下や、めっき処理時に磁粉が脱落し、めっき液が劣化したり、脱落した磁粉が被膜に付着して被膜の清浄性を損ねる等の問題が生じる恐れがあるので、磁粉充填率は、85体積％以下が好ましい。また、圧縮成形においては上述したTi含有ナノコンポジット磁粉を含む磁粉を用いることによって、成形体表面に形成される空隙（ボイド）の量を減少でき、表面に形成するめっき被膜への悪影響や空隙に残存しためっき液による磁石の腐食を抑制できるという利点が得られる。また、得られたボンド磁石成形体は公知の方法で研磨等の加工を行ってもよい。

【0183】〔ボンド磁石のめっき被膜〕本発明のボンド磁石の磁石成形体の表面に形成されるめっき被膜としては、電解めっき（電気めっき）被膜や無電解めっき被膜などの湿式めっき被膜を採用することができる。

【0184】電解めっき被膜としては、Ni、Cu、Cr、Zn、Sn、Pb、Au、Ag、Pt、Pd、Cd、およびそれらを含む合金などの金属被膜があげられるが、ボンド磁石に要求される性能、コストなどの観点からNi、Cu、Cr、Zn、Snおよびそれらを含む合金が望ましい。この中でも、特に、NiまたはCuを含むものが好ましい。

【0185】本発明のボンド磁石は磁石成形体の耐食性が優れているため、被膜の膜厚は従来のボンド磁石の被膜より薄くても同等の耐食性が得られる。HDD用磁石やモータ用磁石などでは、近年高い寸法精度や磁石の小型化の要請があり、またコストダウンの観点から、めっき被膜の膜厚は1μm～50μm、好ましくは5μm～30μmが望ましい。また、本発明のボンド磁石をモータに使用する際には、ロータとステータのギャップに面する部分の膜厚を25μm以下にすることで、モータ特性を向上させることが可能となる。

【0186】また、めっき被膜中には摺動性の向上など、種々の目的を満たすためにテフロン（登録商標）などの有機物粒子や、酸化チタンなどの無機物粒子を分散させてもよい。

【0187】形成する被膜は単層でもよいし、多層でもよい。また、無電解めっき被膜と積層してもよい。

【0188】本発明によるボンド磁石の製造方法における電解めっき被膜を形成するためのめっき条件は個々のめっき浴によって適宜設定されるが、めっき液のpHが低いと、上述の希土類元素の溶出に伴う被膜密着性や処理液への悪影響が高くなるとともに、同じく希土類元素の溶出に伴い、めっき被膜中にピンホールが発生する恐れがある。本発明のボンド磁石の成形体はめっき液中に流出する希土類の溶出が比較的少ないため、比較的低いpHのめっき浴を適用させることが可能であるが、めっき液のpHは3～13、望ましくは5～12が望ましい。

【0189】めっき液のpHが3より低いと前述した希土類元素の溶出による悪影響を及ぼすおそれがあり、またpHが13を超えると、磁石成形体の表面に水酸化物が析出することにより被膜形成が阻害されたり、めっき液によってボンド磁石成形体の樹脂の劣化を招くおそれがあるからである。

【0190】また、めっき被膜形成時の浴温は、用いるめっき浴や治具によって適宜設定されるが、通常は5℃～95℃である。

【0191】また、めっき液中に塩素イオンが過剰に存在すると、磁石粉末が容易に腐食するため、めっき液中の塩素イオン濃度は30g/L以下に抑えることが望ま

しく、20 g/L以下に抑えることがより望ましい。

【0192】また、Cuめっきなど、貴な金属のめっき浴においてはめっき液中の金属成分と磁石成形体中の希土類元素やFeとの置換反応を極力抑制するために、めっき液中の金属成分は錯形成化合物やキレート化合物などの形態で存在させることが望ましい。

【0193】採用するめっき装置としては、種々の態様のバレルやラックなどをボンド磁石の形状に応じて適宜選択すればよいが、ラック治具を採用した場合、ボンド磁石と電極部の接点がめっき中に移動可能な装置を用いることが望ましい（例えば、特願2000-297044号参照）。

【0194】めっき被膜を形成する時の電流密度は、用いるめっき浴や治具によって適宜設定されるが、析出効率（被膜析出反応に使った電流量／投入電流量）が85%以上になるように電流密度を設定することによって、生産効率に優れるだけではなく、被膜の欠陥の原因となる水素ガスの発生を抑制することが可能となる。また必要に応じてパルスめっき法などを採用してもよい。

【0195】電解めっきでは角部への電流密度の集中によりドッグボーンが発生し、結果として部品へ組み込みを困難にする場合がある。これを防止するため、必要に応じてバレル研磨などで磁石の角部を除去することが望ましい。

【0196】さらに、上述したようにTi含有ナノコンポジット磁粉を含む磁石粉末を利用することで、空隙（空孔部または孔）の少ない磁石成形体を形成することができるが、めっき液残りなどのトラブルを完全に防止するためには種々の封孔処理を施すことが望ましい。

【0197】封孔処理方法としては例えば以下のようなものがあげられる。

【0198】樹脂含浸：ボンド磁石成形体をガラス等の無機物や樹脂（微粒子などを含有しても良い）などに浸漬し減圧含浸処理することにより、ボンド磁石の空隙をガラスや樹脂で封孔する（例えば、特開平7-201620号公報参照）。

【0199】無機質微粒子生成物質による封孔：ボンド磁石成形体と、無機質微粒子生成物質に運動エネルギーを供給することにより、無機質微粒子生成物質より生成する無機質微粒子をボンド磁石成形体の空隙に圧入固着させる。無機質微粒子生成物質として不定形金属片を使用すれば同時に後述の導電処理も可能で、また中でもSn、Znなどのビッカース硬度が80未満の軟質金属の不定形金属片が好適に使用される（例えば、特開2001-11504号公報参照）

微粒子（カーボンブラック、金属微粒子など）の埋め込みによる封孔（乾式処理、湿式処理）：

・乾式処理：ボンド磁石成形体と微粒子に運動エネルギーを供給することにより、微粒子をボンド磁石成形体の空隙に圧入固着させる（例えば、特開平11-3811

号公報）。

【0200】・湿式処理：ボンド磁石成形体に対し、微粒子を分散させた溶液や樹脂を減圧含浸し、その後溶液を飛ばす、または樹脂を硬化させることにより、ボンド磁石成形体の空隙を微粒子や、微粒子分散樹脂などにて封孔する。

【0201】また、ボンド磁石成形体表面の樹脂部では、電解めっき反応が起こらないため、より密着性にすぐれた被膜を形成するためには、電解めっきの前に種々の導電化処理を行うことが望ましい。

【0202】導電化処理の方法としては、例えば無電解めっき、置換めっきのほかに、下記に示す導電微粒子（カーボンブラック、金属微粒子など）の埋め込み（乾式処理、湿式処理）がある。

【0203】・乾式処理→ボンド磁石成形体と金属微粒子生成物質や金属微粒子に運動エネルギー（例えば振動及び／または攪拌、圧縮空気を利用した圧入等）を乾式的に与え、金属微粒子をボンド磁石成形体表面と接触させることによりボンド磁石成形体表面に金属微粒子の被膜を形成する（例えば特開2001-6909号公報、特開平11-3811号公報参照）。

【0204】・湿式処理→ボンド磁石成形体表面に対し、微粒子を分散させた溶液または樹脂、カップリング剤などを塗布または減圧含浸し、その後溶液を飛ばすことにより、ボンド磁石成形体に導電微粒子（もしくは導電微粒子を分散した樹脂など）の被膜を形成する。この方法は、同時に封孔処理もできるという利点がある。

【0205】また、いわゆるBP（バレルペインティング）法を採用しても良い。この方法では、ボンド磁石成形体、被膜形成の少なくとも初期段階において部分的に未硬化である樹脂または無機粘着物質、導電性微粒子に運動エネルギーを与えることによりボンド磁石成形体表面に導電微粒子の被膜を形成する（特開平5-302176号公報参照）。この方法も、同時に封孔処理もできるという利点がある。

【0206】次に、個々の電解めっき被膜の特徴を説明する。

【0207】Niめっき被膜を形成した磁石は、耐食性、強度に特に優れているため、モータ用などのリング型磁石に最適である。また、光沢剤を含めためっき条件の最適化により表面清浄度に極めて優れた磁石を得ることができるため、HDD用部品などに好適に用いられる。さらに、めっき浴組成を適正化することで、ストライクめっきが可能となり、ボンド磁石との密着性に極めて優れた被膜を形成することができる。

【0208】Niめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0209】めっき浴としては、ワット浴、ステアリン酸浴、全硫酸浴などの公知の浴を使用することができる。また、必要に応じて、スルホンアミド、サッカリ

ン、ブチンジオールなどの光沢剤を使用することができる。特にHDD用の部品に用いる場合には表面清浄性を向上させるために光沢剤を用いることが望ましい。

【0210】被膜は単層でもよいが、多層めっきとすることで、各々のNiめっき層の腐食電位を制御し、被膜中のS含有量の制御などでより卑な電位に制御された上層の腐食を優先的に進行させ、磁石素地の腐食の到達を遅らせることにより、より高い耐食性を得ることができる。また、Crめっきなどの高耐食めっきの下地としても有用である。

【0211】また、最上層被膜のS量を制御することにより、CuイオンやClイオンなどの腐食イオン含有溶液中の磁石の表面電位を制御することができ、水中などの高腐食環境でも使用可能な磁石が得られる。また、放置時の表面の酸化を抑制でき、結果として接着信頼性や部品を組み込む際にはんだを使用した場合のリフロー時のはんだ濡れ性などを安定させることができる。

【0212】Cuめっき被膜を形成した磁石は、耐食性、強度に特に優れているため、モータ用などのリング型磁石に最適である。Cuめっき被膜は熱伝導性に優れるため、特に、組み込み時にはんだ付けなどが行われる部品に用いる磁石に好適に用いられる。

【0213】Cuめっき被膜はめっき付き周りに優れているので、凹凸のある磁石（付き周りに性）に適している。特に薄肉リング状磁石や薄肉状磁石においては、ドッグボーンが生じにくく、得られる磁石は部品への組み込みが容易にできるため、各種めっきの下地めっきとしても好適である。このことは、ドッグボーンを生じさせないために実施される角部の面取量を小さくすることができ、面取に伴う磁気特性の低下を抑制することを可能とする。

【0214】さらにCuめっき被膜は、つき回りに優れるだけでなく、緻密な被膜形成が可能であり、上述の通り空隙が少ない（小さい）ボンド磁石成形体に適用すれば、別途封孔工程を設けなくとも、Cuめっきを行うだけでも孔をふさぐことが可能であり、1層目にCuめっき被膜を形成することで上述のめっき液残りの問題の少ない磁石が得られる。

【0215】従来の希土類系ボンド磁石成形体に直接Cuめっきをしようとすると、Cuは電位が貴であることから電解めっき被膜が形成される前にめっき液中のCuイオンと、磁石中のNdの置換反応により粗雑な置換めっき被膜ができやすく、その制御が難しいが、本発明のボンド磁石成形体は上述の通り、卑な電位の希土類含有量が比較的少ないため、めっき浴によっては直接Cuめっきも比較的容易に行うことができる。

【0216】Cuめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0217】めっき浴としては、シアン化浴、ピロリン酸浴、EDTA浴、ほうふっ化浴などの公知の浴を使用

することができるが、磁石中の希土類元素のめっき液への溶出防止という観点から、シアン化浴、ピロリン酸浴、EDTA浴などのアルカリ性めっき浴が望ましい。また、必要に応じて亜セレン酸、ロダンカリなどの光沢剤を使用することができる。

【0218】Znめっき被膜を形成した磁石は耐食性に優れており、生産コストが低い。

【0219】Znめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0220】めっき浴としては、ジンケート浴、ピロリン酸浴、硫酸浴、ほうふっ化浴、シアン化浴などの公知の浴を使用することができる。電気Znめっき被膜は白錆を発生しやすいことから、上層に後述のクロメート処理やリン酸亜鉛処理などの後処理を行うことが望ましい。

【0221】Crめっき被膜を形成することにより、耐塩水性など極めて優れた耐食性を有する磁石を得ることができる。得られた磁石は耐食性、強度に優れているため、モータ用などの薄肉リング型磁石に好適に用いられる。また、被膜硬度が硬く、部品にボンド磁石を組み込み作業によって破損され難く、取り扱いが容易になる。

【0222】Crめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0223】めっき浴としては、サージェント浴、フッ化物含有浴、黒色めっき浴などの公知の浴を使用することができるが、めっきプロセスの環境への影響を考慮して3価のCrイオンを主体とするめっき浴を採用することが望ましい。

【0224】Crめっきは被膜の応力が高いため、Crめっき層の膜厚は5 μ m以下が望ましい。また、電析効率が悪く、電析時に多量の水素を発生し、磁石粉末が水素を吸蔵する可能性があるため、Crめっきの下地層としてNiめっき層などを形成することが望ましい。

【0225】Snめっき被膜を形成することにより、耐油性など極めて優れた耐食性を有する磁石を得ることができる。被膜は摺動性に優れ、部品への組み込み作業が容易になる。

【0226】Snめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0227】めっき浴としては、硫酸浴、ほうふっか浴、ヒドロキソ鉛塩浴などの公知の浴を使用することができるが、めっき生産性を優先する場合には2価のSnイオンを主体とする酸性浴を採用することが望ましい。一方、より緻密な被膜を得るためには4価のSnイオンを主体とするアルカリ性浴を採用することが望ましい。

【0228】めっき被膜表面を平滑化するために、種々の光沢剤をめっき浴に投入してめっきしたり、得られためっき被膜を融点以上に加熱して再溶融するなどの手法を採用することができる。

【0229】Snめっき被膜は柔らかく、Snめっき被

膜単層では磁石を部品に組み込む際に被膜が削れることにより、磁石の耐食性などに影響を与える可能性があるため、Snめっきの地下層としてNiめっき層などの硬いめっき層を形成することが望ましい。

【0230】一方、無電解めっき被膜としては、Cu、Ni、Co、Au、Ag、Pd、Sn、Znおよびそれらの合金などの金属無電解めっき（自己触媒めっき、置換めっき）被膜があげられるが、ボンド磁石に要求される性能、コストなどの観点からCu、Niおよびそれらの合金（例えばNi-P合金やNi-B合金）が望ましい。

【0231】無電解めっきは、置換析出反応などの化学反応を駆動力として成膜しているため、被膜の均一成膜性に極めて優れ、寸法精度に優れた磁石を得ることができる。このため、本発明の無電解めっき被膜を採用することで、電解めっきで生じる、被処理物への電流密度分布に起因する種々の問題、例えば円筒形状の磁石の内周部へのつき回り性向上や端部（エッジ部）への過剰な厚膜化（ドックボーン）などの問題を回避することが可能となる。

【0232】優れた耐食性を得るためには膜厚は1 μm 以上が望ましい、また、処理コストの観点から膜厚の上限は20 μm が望ましく、電解めっきとの併用により無電解めっき層の膜厚を10 μm 以下にすることがより望ましい。さらに、電解めっきの地下めっき層として使用する場合は無電解めっき層の膜厚は1～5 μm が望ましい。

【0233】また、めっき被膜中には摺動性の向上など、種々の目的を満たすためにPTFE（テフロン）などの有機物粒子や、酸化チタンなどの無機物粒子を分散させてもよい。

【0234】形成する被膜は単層でもよいし、多層でもよい。また電解めっき被膜と積層してもよい。

【0235】本発明におけるボンド磁石成形体の表面に無電解めっき被膜を形成するためのめっき浴としては還元剤を使用する自己触媒めっき浴（化学めっき浴）、磁石粉末中のNdやFeとの置換反応による置換めっき浴（浸漬めっき浴）を採用することができる。

【0236】めっき被膜を形成するためのめっき条件は個々のめっき浴によって適宜設定されるが、めっき液のpHが低いと、上述の希土類元素の溶出に伴う被膜密着性や処理液への悪影響が高くなるとともに、同じく希土類元素の溶出に伴い、めっき被膜中にピンホールが発生する恐れがある。本発明におけるボンド磁石成形体はめっき液中に流出する希土類の溶出が比較的少ないため、比較的低いpHのめっき浴を適用させることが可能であるが、めっき液のpHは3～13、望ましくは5～12が望ましい。

【0237】めっき液のpHが3より低いと前述する希土類元素の溶出による悪影響を及ぼすおそれがあり、ま

たpHが13を超えると、磁石表面に水酸化物が析出することにより被膜形成が阻害されたり、ならびにボンド磁石成形体の樹脂の劣化を招くおそれがあるからである。

【0238】また、めっき液中に塩素イオンが過剰に存在すると、磁石粉末が容易に腐食するため、めっき液中の塩素イオン濃度は30 g/L以下に抑えることが望ましく、20 g/L以下に抑えることがより望ましい。

【0239】また、Cuめっきなど、貴な金属の自己触媒めっき浴においてはめっき液中の金属成分と磁石中の希土類元素やFeとの置換反応を極力抑制するため、めっき液中の金属成分は錯形成化合物やキレート化合物などの形態で存在させることが望ましい。

【0240】めっき時の浴温はそれぞれのめっき浴に応じて適宜設定すればよいが、通常は20℃～95℃である。

【0241】採用するめっき装置としては、種々の態様のバレルやラックなどをボンド磁石の形状に応じて適宜選択すればよいが、ラック治具を採用した場合、ボンド磁石と治具の接点がめっき中に移動可能な装置を用いることが望ましい。

【0242】さらに、上述したようにTi含有ナノコンポジット磁粉を含む磁石粉末を利用することで、空隙の少ない磁石成形体を形成することができるが、めっき液残りなどの問題を完全に防止するためには先述した種々の封孔処理を施すことが望ましい。

【0243】自己触媒めっき浴の成分としては、金属成分、還元剤、錯化剤やpH緩衝剤などを用いる。

【0244】自己触媒めっき浴においては処理中に磁粉の脱落が生じた場合、脱落した磁粉上でも自己触媒反応が起こり、結果として浴寿命を低減させるため、フィルターなどを用いて脱落した磁粉を適宜除去することが望ましい。

【0245】自己触媒めっき浴においては処理中に水素が発生するが発生した水素が気泡として磁石表面に吸着するとピンホールの原因となったり、さらには磁石粉末が水素を吸蔵して特性が劣化するおそれがある。これらの問題を抑制するために、めっき処理する際の治具を揺動したり、めっき浴を攪拌したりして、発生した水素を磁石表面から速やかに除去することが望ましい。

【0246】自己触媒めっきにおいて、ボンド磁石上に形成される無電解めっき被膜はボンド磁石表面の樹脂部分を覆うように成長させることができるので、Pd触媒付与などの前処理無しに磁石表面全面に形成可能であるが、優れた密着性を付与する場合にはセンシタイジング→アクチベーション法やキャタリスト→アクセレータ法などの公知の方法で、触媒となるPd触媒を付与したり、電解めっき前の導電化処理と同様の方法で、金属微粉を樹脂表面に埋め込んだりすることがより望ましい。このような無電解めっき前の前処理は、ボンド磁石成形

体の表面に樹脂層が形成されることがある、射出成形や押し出し成形などによる磁石成形体にめっき被膜を形成するときには必須の条件となる。

【0247】また、特に射出成形や押し出し成形による磁石成形体においては、めっき被膜と磁石成形体との密着性を向上させるために、化学エッチングやショットブラストなどにより、表面を粗化しても良い。

【0248】本発明によるボンド磁石成形体には、めっき液の成分を適正化することによって、置換めっき被膜を形成することが可能である。

【0249】置換めっき浴においては、置換析出させる金属成分とともに、置換反応により溶出したNdやFeの加水分解による沈殿生成を抑制するために酒石酸やEDTAなどの錯化剤を含有することが望ましい。

【0250】次に、個々の無電解めっき被膜の特徴を説明する。

【0251】Cuめっき被膜を形成した磁石は、耐食性、強度に特に優れているため、モータ用などのリング型磁石に最適である。Cuめっき被膜は熱伝導性に優れるため、特に、組み込み時にはんだ付けなどが行われる部品に用いる磁石に好適に用いられる。

【0252】Cuめっきはつきまわり性に優れ、本発明のボンド磁石は上述の通り空隙が少ない（小さい）ので、後述のような封孔工程を別途設けなくとも、Cuめっきを行うだけでも孔をふさぐことが可能であり、1層目にCuめっき被膜を形成することで上述のめっき液残りの問題の少ない磁石が得られる。

【0253】Cuめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0254】めっき浴としてはロッシェル塩浴、EDTA浴など、公知の浴が適用できる。硫酸銅、エチレンジアミン4酢酸、亜硫酸ナトリウムを主成分とする中性Cu置換めっき浴は被膜形成中に水素発生が無いことから上述の封孔効果が高く好適に使用される。

【0255】Niめっき被膜を形成した磁石は、耐食性、強度に特に優れているため、モータ用などのリング型磁石に最適である。特にめっき条件を適正化することで非品質の被膜が得られ、極めて優れた耐食性を有する被膜を得ることができる。めっき条件の最適化により表面清浄度に極めて優れた磁石を得ることができるため、HDD用部品などに好適に用いられる。

【0256】Niめっき被膜は例えば以下のようにして形成される。

【0257】自己触媒型のNiめっきとしては、次亜リン酸塩などを還元剤として用いたNi-Pめっき、水素化ほう素ナトリウムやジメチルアミンボランを還元剤として用いたNi-Bめっきを採用することができる。

【0258】Ni-Pめっきにおいて、被膜中のPの含有量を7～15wt%をにすることにより耐食性や耐摩耗性に優れた被膜を得ることができる。

【0259】本発明のめっき被膜を有するボンド磁石は、種々の形状、成形方法の磁石成形体に適用できるが、本質的に孔が多い圧縮成形のボンド磁石において高い効果を発揮する。

【0260】また、めっき被膜により優れた機械的強度を示すので薄肉磁石、リング形状磁石、特に肉厚1mm以下の希土類ボンド磁石に特に好適に採用される。また、Niめっき被膜を再表面に有する希土類ボンド磁石は、優れた表面清浄性をもち、磁石粉末の脱落を阻止できるため、HDDなどの磁気記録部品に特に好適に採用される。

【0261】以下、本発明の実施例を示す。

【0262】（実施例1）めっき液浸漬試験

<Ti含有ナノコンポジット磁石粉末の作製>Nd:

8.9原子%、B:12.6原子%、Ti:3.0原子%、C:1.4原子%、Nb:1.0原子%、残部Feの合金組成になるように配合した原料5kgを坩堝内に投入した後、50kPaに保持したAr雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金溶湯を得た。

【0263】ストリップキャスト法を用いて得られた合金溶湯から急冷合金を作製した。具体的には、坩堝を傾転することによって、合金溶湯をシュートを通して、ロール表面周速度14m/秒にて回転する純銅製の冷却ロール（直径250mm）上に直接供給し、合金溶湯を急冷した。なお、ロールに溶湯を供給する際には、シュート上で溶湯を2条に分流し、その際の溶湯の供給速度は坩堝の傾転角を調整することにより、1条あたり1.3kg/分に調整した。

【0264】得られた急冷合金について、鋳片100個の厚みをマイクロメータで測定した結果、急冷合金の平均厚さは85μmでその標準偏差σは13μmであった。得られた急冷合金を850μm以下に粉碎した後、長さ約500mmの均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて780℃に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。

【0265】得られた磁粉の結晶構造を粉末X線回折法を用いて解析した結果、本磁粉が $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Fe_{23}B_6 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相から構成されるTi含有ナノコンポジット磁粉であることを確認した。

【0266】次いで、得られた磁粉を図7および図8を参照しながら上述したように、ピンディスクミルを用いて粉碎し、表7のような粒度分布を持つ磁粉を得た。なお、粒度分布は、粉末50gをJIS801の標準ふるいを用いて分級し、それぞれの粒度の粉末質量から求めた。

【0267】

【表7】

粒度	質量%
38以下	10.40
38超～53	22.74
53超～75	27.41
75超～100	30.11
106超～125	8.39
125超～150	0.55
150超	0.28

【0268】得られた磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、全てアスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子であった。

【0269】＜コンパウンドの作製＞前記Ti含有ナノコンボジット磁石粉末（真密度7.5g/cm³）、および従来の急冷磁粉として、市販のMQP-B粉（MQI社製、真密度7.6g/cm³）を用いて、コンパウンドを作製した。具体的には、それぞれの磁粉と、得られるコンパウンドに対して2質量%のエポキシ樹脂（真密度1.2g/cm³、メチルエチルケトンで希釈）を混合した後、Ar雰囲気中で、メチルエチルケトンを蒸発させながら混練し、希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。

【0270】＜ボンド磁石の作製＞得られたコンパウンドを用いて、径10mm×高さ7mmの圧縮成形ボンド磁石を、得られる磁石の密度がいずれも5.9g/cm³となるように成形圧力を調整して作製した後、Arガス雰囲気中、150℃で1時間加熱処理を行うことにより作製した。得られたボンド磁石成形体について、アルミナ研磨石を用いて振動バレル研磨を行った。

【0271】＜評価＞

（1）置換めっきの評価

硫酸ニッケル・6水和物 240g/L、塩化ニッケル・6水和物 45g/L、硼酸 30g/Lを純水に溶解し、炭酸ニッケルでpH=4.2にした浴温50℃のめっき液にボンド磁石を30秒間浸漬した。Ti含有ナノコンボジット磁粉を用いた磁石成形体はほとんど変化がなかったのに対し、MQP-Bを用いたボンド磁石成形体は置換めっきによる若干の変色が見られた。また、本めっき液に1時間浸漬した後磁石成形体について、置換めっきで析出したニッケル量をニッケル（Ni）の蛍光X線強度から求めた。結果を表8に示す。なお、蛍光X線強度測定は蛍光X線膜厚計（SFT-7100、セイコーインスツルメント社製）で行った。具体的にはX線源のターゲットとしてタングステンを用い、加速電圧45kVの下で、径15mmのコリメータを使用し、15秒間照射した際の蛍光X線強度（1時間浸漬後のサンプルの測定値（n=3の平均）から浸漬なしのサンプルの測定値（n=3の平均）を引いた値）を求めた。

（2）浸漬による溶出の評価

実験Aと同条件のめっき液50mLにTi含有ナノコンボジット磁粉、ならびにMQP-Bを用いたボンド磁石成形体をそれぞれ3個投入し、1時間放置した後、ボンド磁石を取り出し、評価用のめっき液サンプルとした。

【0272】前記めっき液サンプル中のNd濃度をICP発光分光分析を用いて、評価した結果を表8に合せて示す。

【0273】

【表8】

	Ni 析出量(cps)	Nd 濃度(ppm)
Ti含有ナノコンボジット磁粉	128.7	46
MQP-B	227.3	54

【0274】本試験の結果から、本発明に用いるTi含有ナノコンボジット磁粉を用いた成形体は、従来の急冷磁石粉末を用いた成形体よりもめっき液浸漬時の置換めっきが生じにくいことから、密着性に優れるめっき被膜を容易に形成することができる。さらに、従来の急冷磁石粉末よりもNdの溶出が抑制されるため、めっき液の寿命をより長くすることが可能となる。

【0275】（実施例2）めっき試験

まず、実施例1と同様の方法で、Ti含有ナノコンボジット磁粉、MQP-Bそれぞれに対して作製したコンパウンドを980MPaの圧力にて圧縮成形し、外径22mm×内径20mm×高さ3mmの形状を有する成形体を得た。この成形体を大気中で150℃で1時間硬化し、ボンド磁石成形体を得た。

【0276】次に、それぞれのボンド磁石成形体に特開2001-006909号公報に記載されている方法を用いてボンド磁石表面にCu微粉の被着層を形成した。以下に具体的な形成方法を示す。

【0277】ボンド磁石成形体10個と直径1mm、長さ1mmの単円柱状Cu微粉生成物質（ワイヤーをカットしたもの）10kgを容積3.5Lの振動バレル装置の処理室に投入し、振動数70Hz、振動振幅3mmの条件にて乾式的に処理を3時間行った。

【0278】その後、得られたボンド磁石10個を洗浄した後、ひっかけめっき法によって、ニッケルめっき被膜を形成し、実施例（Ti含有ナノコンボジット磁粉使用）および比較例（MQP-B使用）のボンド磁石を得た。なお、めっき浴としては、硫酸ニッケル・6水和物 240g/L、塩化ニッケル・6水和物 45g/L、硼酸 30g/Lを純水に溶解し、炭酸ニッケルでpH=4.2に調整しためっき液を浴温50℃、電流密度1.5A/dm²で、120分間電解めっきを行った。

【0279】得られためっき被膜の膜厚を蛍光X線膜厚計（SFT-7100、セイコーインスツルメント製）

で測定（ $n=3$ の平均）した結果、実施例のボンド磁石のめっき被膜は、内径側 $17.7\mu\text{m}$ 、外径側 $19.8\mu\text{m}$ であった。また、同様の方法で比較例のボンド磁石のめっき被膜の膜厚を測定した結果、内径側 $18.1\mu\text{m}$ 、外径側 $20.6\mu\text{m}$ であった。

【0280】実施例および比較例のボンド磁石を 80°C 相対湿度 90% に放置する試験を行った結果、実施例のボンド磁石は10個全てのサンプルにおいて、100時間後も変化がなかったのに対し、比較例のボンド磁石は100時間後に10個中3個のめっき被膜にフクレが生じた。

【0281】試験後の比較例のボンド磁石のフクレ部分の磁石断面を電子線プローブマイクアナライザ（EPM A）で分析した。その結果、フクレ部分の下から、Nd、Ni、SならびにClが検出された。また、フクレ部分の下側で磁粉の腐食が観察された。

【0282】以上のことから、比較例のボンド磁石は、ボンド磁石成形体の空隙部にめっき液が進入し、めっき被膜形成後も被膜下に残存することにより磁石が腐食をし、かつ被膜の密着性が十分でないことから、腐食生成物により被膜のフクレが容易に生じたことが原因であることがわかった。

【0283】一方実施例のボンド磁石について、 80°C 相対湿度 90% の放置時間を300時間まで延長したが、外観異常は認められず、密着性も優れていた。この結果から、本実施例のボンド磁石は、Tiナノコンポジット磁粉を用いることによりめっき液に浸漬した際の置換めっきを抑制し、密着性に優れた被膜を形成できたことに加え、成形体の空隙を減少させた結果、めっき処理時のめっき液の進入、残存が抑制され、優れた耐食性を発揮できることがわかった。

【0284】

【発明の効果】本発明によると、優れた磁気特性を有し、且つ、耐食性などの要求特性に優れた希土類系ボンド磁石およびその製造方法が提供される。

【0285】本発明のボンド磁石は、従来よりも薄いめっき被膜を形成しても、従来と同等以上の耐食性、表面清浄性、機械強度、寸法精度、接着剤との接着性を得ることができる。さらに、ボンド磁石のコストを低減することも出来る。さらに、めっき被膜を薄くすることによって、磁気回路における磁気ギャップを小さく出来るので、磁気エネルギーの利用効率を向上することができる。

【0286】また、本発明のボンド磁石の製造方法によると、上記の効果に加えて、めっき液の寿命を長くできるなどの効果が得られ、ボンド磁石の製造コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Tiが添加されていないNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10～14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8～10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図2】Tiが添加されたNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{\text{max}}$ と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10～14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8～10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図3】本発明による磁石における $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相と $(\text{Fe}, \text{Ti})-\text{B}$ 相を示す模式図である。

【図4】Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急冷凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。

【図5】(a)は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図6】(a)は、本発明に関して粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図であり、(b)は、従来技術に関して粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図である。

【図7】本発明の実施形態で用いられるピンミル装置の構成を示す図である。

【図8】図7に示したピンミル装置のピン配列を示す図である。

【図9】本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉および従来の急冷磁石粉末の加熱質量増加率を示すグラフである。

【図10】粒度分布の異なるTi含有ナノコンポジット磁粉を用いて形成されたボンド磁石成形体の密度を示すグラフである。

【符号の説明】

1b、2b、8b、および9b 雰囲気ガス供給口

1a、2a、8a、および9a ガス排気口

1 溶解室

2 急冷室

3 溶解炉

4 貯湯容器

5 出湯ノズル

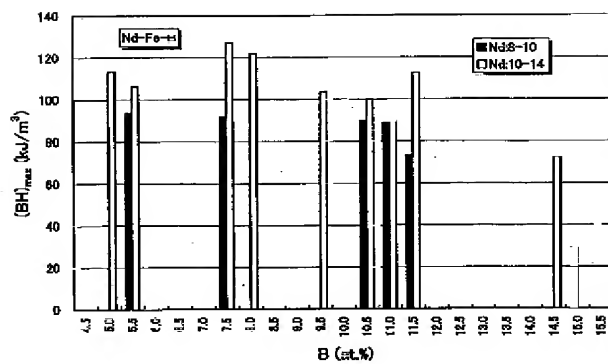
6 ロート

7 回転冷却ロール

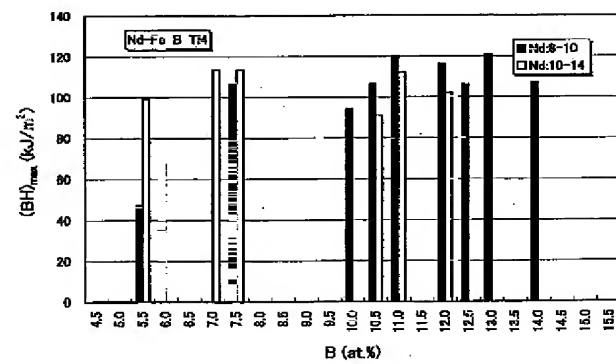
21 溶湯

22 合金

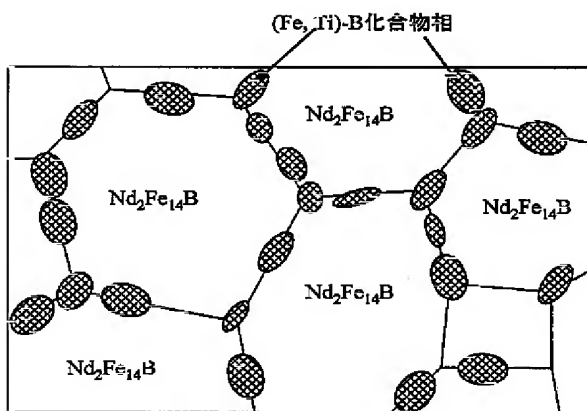
【図1】



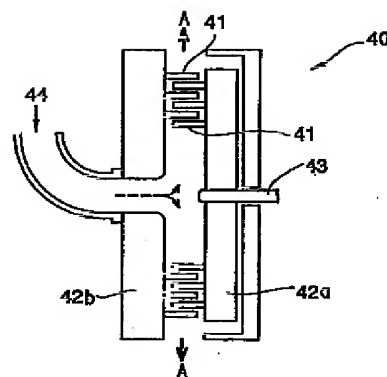
【図2】



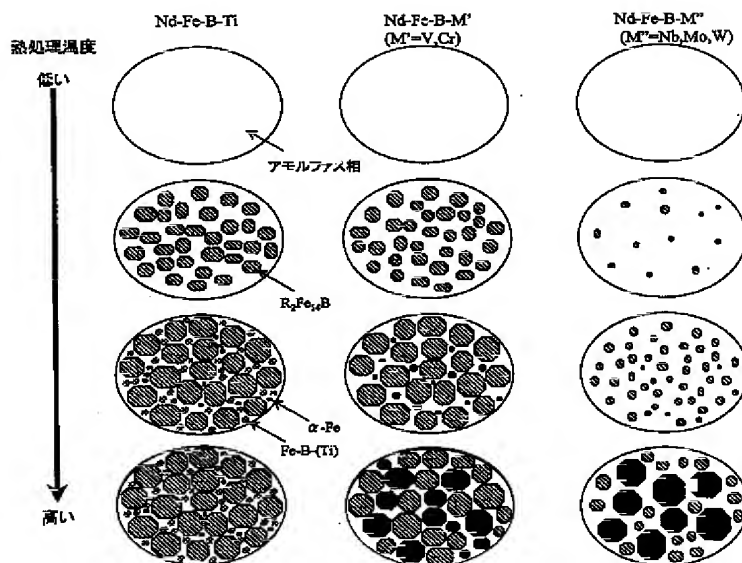
【図3】



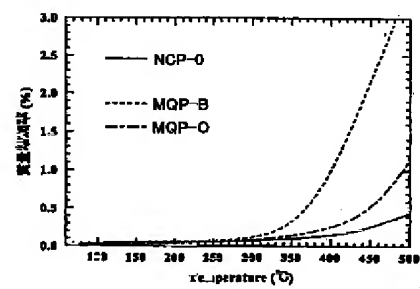
【図7】



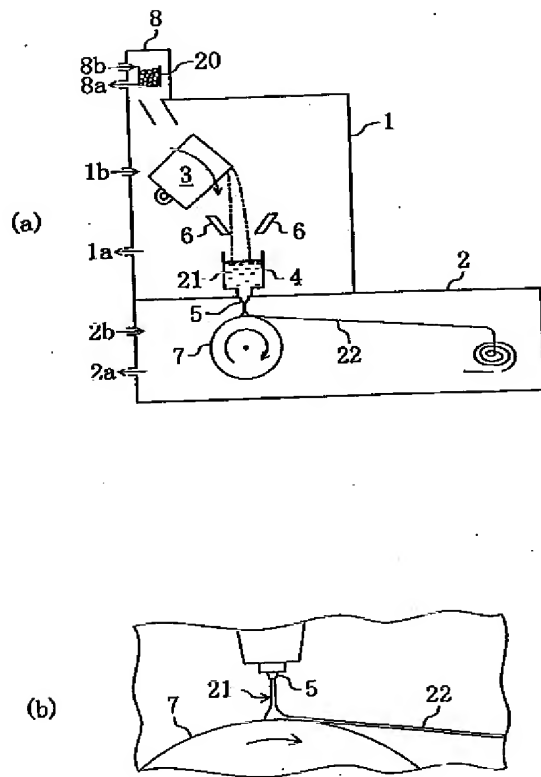
【図4】



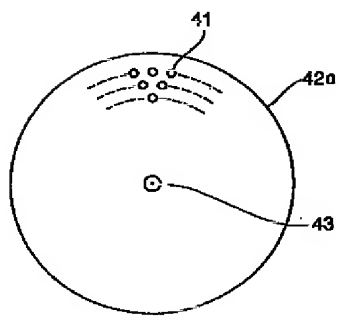
【図9】



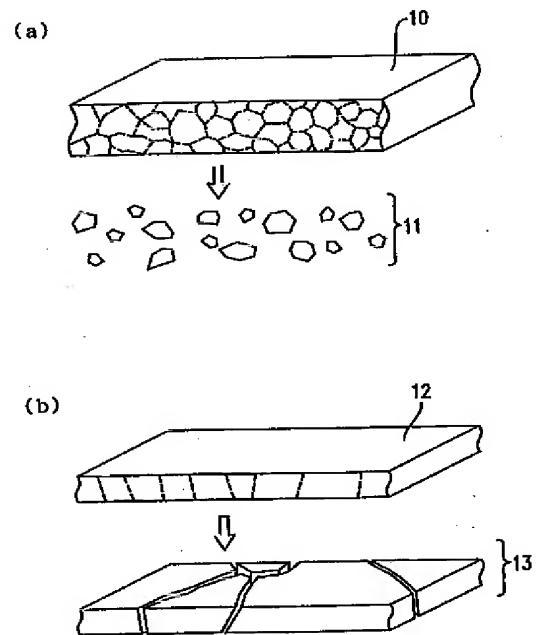
【図5】



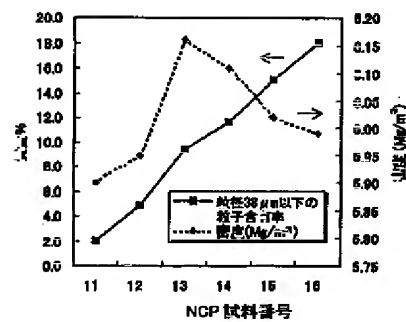
【図8】



【図6】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 広沢 哲
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BB06 BD01 KA46
5E040 AA04 AA19 BB03 CA01 HB17
NN06